



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado

Facultad de Ciencias Físicas

Unidad de Posgrado

Estudio mediante microscopia de fuerza atómica conductivo de capas delgadas de GaSb dopado con vanadio

TESIS

Para optar el Grado Académico de Magíster en Física con
mención en Física del Estado Sólido

AUTOR

Roxani Marisa YARINGAÑO LIMACHE

ASESOR

Dr. Angel Guillermo BUSTAMANTE DOMÍNGUEZ

Lima, Perú

2020



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Yaringaño, R. (2020). *Estudio mediante microscopia de fuerza atómica conductivo de capas delgadas de GaSb dopado con vanadio*. Tesis para optar grado de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido. Unidad de Posgrado, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

Hoja de Metadatos complementarios

Código ORCID del autor	https://orcid.org/0000-0003-2677-3485
DNI o pasaporte del autor	09571655
Código ORCID del asesor	https://orcid.org/0000-0001-5892-3500
DNI o pasaporte del asesor	06445752
Grupo de investigación	“—”
Agencia financiadora	Autofinanciada
Ubicación geográfica donde se desarrolló la investigación	Lugar. España, Madrid, Moncloa-Aravaca. Ciudad Universitaria, Plaza Ciencias. Coordenadas geográficas. Latitud: 40.451085, Longitud: -3.726116
Año o rango de años en que se realizó la investigación	2005 - 2007
Disciplinas OCDE	Física de la materia condensada http://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02

Nota: tomar en cuenta la forma de llenado según las precisiones señaladas en la web (las tablas OCDE están incluidas).
https://sisbib.unmsm.edu.pe/archivos/documentos/recepcion_investigacion/Hoja%20de%20metadatos%20complementarios_30junio.pdf



UNMSM

Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Ciencias Físicas

Vicedecanato de Investigación y Posgrado

Unidad de Posgrado

"Año de la Universalización de la Salud"

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE MAGÍSTER EN FÍSICA CON MENCIÓN EN FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO

A los cuatro días del mes de marzo de 2020, siendo las cinco de la tarde, se reunió el Jurado Examinador, en el auditorio 304 de la Unidad de Posgrado de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos, presidido por el señor Dr. Pablo Rivera Riofano como presidente, y con la asistencia de los siguientes miembros del Jurado Examinador:

Dr. Pablo Héctor Rivera Riofano	(Presidente)
Mg. Walter Jesús Flores Santibañez	(Miembro integrante)
Mg. Mirian Esther Mejía Santillán	(Miembro integrante)
Dr. Angel Guillermo Bustamante Domínguez	(Asesor)

Para la sustentación oral y pública del trabajo de Tesis para optar el Grado Académico de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido, de la Bachiller **Yaringaño Limache Roxani Marisa** con matrícula N° 0989531.

Después de darse lectura al expediente de Grado en el que consta haberse cumplido con todas las disposiciones reglamentarias, los señores Miembros del Jurado Examinador, atendieron a la exposición de la Tesis titulada:

"Estudio mediante microscopia de fuerza atómica conductivo de capas delgadas de GaSb dopado con vanadio"

Y formuladas las preguntas, éstas fueron absueltas por el graduando.

Acto seguido, en privado, el Jurado Examinador procedió a la calificación. El Presidente determinó el promedio de la calificación, obteniendo como resultado de:

DIECISIETE (17) MUY BUENO

A continuación el Presidente del Jurado Examinador recomienda que la Facultad de Ciencias Físicas proponga que se le otorgue el Grado Académico de Magíster en Física con mención en Física del Estado Sólido a la Bachiller **Yaringaño Limache Roxani Marisa**.

Siendo las 18:20 horas, se levantó la sesión; recibiendo el graduando las felicitaciones de los señores Miembros del Jurado Examinador y público asistente.

Los Miembros del Jurado Examinador suscriben el Acta de sustentación de tesis en Lima, a los cuatro días del mes de marzo de 2020.

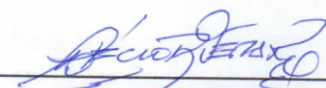



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
(Universidad del Perú, Decana de América)
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
Vicedecanato de Investigación y Posgrado

UNIDAD DE POSGRADO
"Año de la lucha contra la Corrupción y la Impunidad"

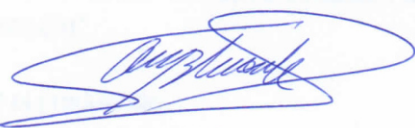
Lima, 04 de marzo de 2020

... Acta de sustentación de Tesis del Bach. Yaringaño Limache Roxani Marisa....


Dr. Pablo Héctor Rivera Riofano
Presidente


Mg. Walter Jesús Flores Santibañez
Miembro integrante


Mg. Mirian Esther Mejía Santillán
Miembro integrante


Dr. Angel Guillermo Bustamante Domínguez
Asesor

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por guiarme a lo largo de mi vida y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que con su colaboración desinteresada me apoyaron para la realización de este trabajo de tesis.

En primer lugar, agradezco a mi asesor de tesis el Dr. Ángel Bustamante por haber compartido su experiencia y conocimientos para la realización de este trabajo, asimismo al Dr. González por los consejos y orientaciones brindadas.

Asimismo al Grupo de Investigación de Física de Nanomateriales Electrónicos de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, por brindarme todos los recursos y equipos que fueron necesarios para llevar a cabo el proceso de investigación, al Jefe del grupo el Dr. Javier Piqueras por la confianza brindada al aceptar que hiciera mi estancia en su laboratorio, al Dr. Pedro Hidalgo por haberme dedicado su tiempo compartiendo sus conocimientos y experiencia, al Dr. David Maestre por sus aportaciones académicas y al profesor Carlos Romero por haberme ayudado en la capacitación del uso de los equipos del laboratorio.

Asimismo, al Dr. Pablo Rivera por sus aportaciones en este trabajo y el tiempo dedicado para ello, también a los demás miembros del jurado, el Mg. Jesús Flores y la Mg. Mirian Mejia por su colaboración con sus indicaciones académicas.

A mis amigos de la facultad, Percy, José, María Luisa, Mirian y Galo, por su apoyo y aliento para que pudiera culminar este trabajo.

DEDICATORIA

*A mis padres por el amor, apoyo y consejos,
que me brindaron a lo largo de sus vidas
y ser la luz que ahora ilumina mi camino
desde el cielo.*

*A mis hermanos y mis tías Brígida e Hilda
por su cariño y apoyo incondicional.*

INDICE

RESUMEN

ABSTRACT

Lista de Figuras

Lista de Tablas

CAPÍTULO I.....1

INTRODUCCIÓN.....1

CAPÍTULO II.....7

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

2.1 Teoría de Bandas en Sólidos.....7

2.2 Conductores, Semiconductores y Aislantes9

2.3 Semiconductores Intrínsecos.....10

2.4 Defectos.....12

2.4.1 Defectos Puntuales.....13

2.4.2 Defectos Lineales.....13

2.5 Dopado de Semiconductores.....14

2.6 Antimoniuro de Galio.....15

CAPÍTULO III.....	18
Técnica experimental de análisis.....	18
3.1. Microscopio de Fuerza Atómica.....	18
3.2. Tipos de puntas.....	19
3.3. Principios de la microscopía de fuerza atómica.....	21
3.4. Fuerzas.....	23
3.4.1. La Interacción de Van Der Waals.....	23
3.4.2. Fuerzas de Contacto.....	24
3.4.3. Fuerzas de Fricción.....	25
3.4.4. Fuerzas Electrostáticas.....	26
3.4.5. Fuerzas de Corto Alcance.....	28
3.4.6. Fuerzas Capilares.....	28
3.5. AFM Funcionamiento.....	29
3.6. Modos de Operación.....	32
3.6.1. Modo Contacto.....	32
3.6.2. Modo de No Contacto.....	34
3.6.3. Modo Intermitente o Tapping.....	35
3.7. Imagen de Fase.....	37
3.8. AFM Conductivo.....	39
CAPÍTULO IV.....	42
Metodología Experimental.....	42

CAPÍTULO V.....	46
Resultados y discusión.....	46
5.1. Localización de los precipitados.....	46
5.2. Obtención de las curvas I vs V de los precipitados.....	47
5.3. Obtención de las curvas I vs V en regiones libres de precipitados.....	49
5.4. Imágenes de la topografía de la muestra GaSb:V.....	51
5.5. Rugosidad (RMS)	55
5.6. Perfiles topográficos.....	57
5.7. Localización de los microprecipitados.....	59
5.8. Determinación de las curvas I vs V.....	63
5.9. Localización de los microprecipitados, a partir de sus Propiedades Electrónicas.....	66
CAPÍTULO VI.....	74
Conclusiones.....	74
Referencias Bibliográficas.....	75

RESUMEN

El Antimoniuro de Galio es un material que en los últimos años ha tenido muchas aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, por lo cual el estudio de sus defectos es de gran importancia para este tipo de aplicaciones.

Además del estudio del material sin dopar, es de gran importancia la caracterización de los efectos que producen las impurezas eléctricamente activas en muestras dopadas.

En este trabajo se estudió la distribución no homogénea de dopante formando microprecipitados en la muestra, así como también se investigó las propiedades electrónicas en regiones libres y en esta distribución no homogénea de dopante, utilizando para ello el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) en modo conductivo. Uno de los objetivos fundamentales de este trabajo es determinar los microprecipitados a partir de sus propiedades electrónicas, para ello se obtiene, en primer término, las curvas corrientes vs voltaje (I vs V), a partir de las cuales se determina el comportamiento electrónico tanto de los microprecipitados como de la matriz. Con los resultados obtenidos, se determina a través de la imagen de corriente, si los cambios que se observan en determinadas regiones son debidos a la distribución homogénea de dopante o a microprecipitados.

ABSTRACT

Gallium Antimonide is a material that in recent years has had many applications in optoelectronic devices, so the study of its defects is of great importance for this type of application.

In addition to the study of the undoped material, it is of great importance to characterize the effects that electrically active impurities produce in doped samples.

In this work, the dopant non-homogeneous distribution is studied, forming micro-precipitates in the sample, as well as the electronic properties in free regions and in this dopant non-homogeneous distribution, using the Atomic Force Microscope (AFM) in conductive mode.

One of the fundamental objectives of this work is to find these microprecipitates from their electronic properties. To do this, the current vs voltage curves (I vs V) is determined, from which the electronic behavior of microprecipitates and the matrix material is obtained. From these results and through the current image, we determine if the observed changes in certain regions are due to the dopant homogeneous distribution or the microprecipitates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Diferencia energética entre las bandas de valencia y de conducción en un metal, semiconductor y aislante.

Figura 2.2 Estructura de banda del Silicio, calculada por el método pseudopotencial. La línea sólida y punteada representan respectivamente pseudopotencial no local y local.

Figura 2.3 La estructura de banda del Silicio, calculada con el método GW (cortesía Dr. P.H. Rivera).

Figura 2.4. Bandas de energía para un semiconductor tipo n y tipo p.

Figura 2.5. Estructura tipo blenda de zinc.

Figura 2.6. Intervalo prohibido de energía frente a constante de red para varios semiconductores III-V a temperatura ambiente.

Figura 3.1. Un cantiléver escaneando una superficie. (b) Ampliación de una punta de nitruro de silicio.

Figura 3.2. Curva de fuerzas interatómicas versus distancia punta – muestra.

Figura 3.3. Identificación de las fuerzas interatómicas a partir del acercamiento del extremo de la punta con la superficie.

Figura 3.4. Potencial de interacción intermolecular resultante $W(r)$ como función de la distancia entre la punta y la muestra r .

Figura 3.5. Modelo microscópico de dos superficies en contacto.

Figura 3.6. Deflexión en las direcciones normal y lateral del fotodetector.

Figura 3.7. Esquema de la similitud entre el cantilever y un resorte elástico.

Figura 3.8. Componentes del microscopio de Fuerza Atómica.

Figura 3.9. Esquema del funcionamiento del microscopio de Fuerza Atómica.

Figura 3.10. Comparación entre los modos de operación de (a) altura constante y (b) fuerza constante.

Figura 3.11. Representación esquemática del modo no contacto. Fuente [47].

Figura 3.12. AFM en modo intermitente (Tapping)

Figura 3.13. AFM en modo contacto y AFM en modo intermitente (Tapping) de una muestra esférica blanda.

Figura 3.14. Esquema de cómo se produce la imagen de fase.

Figura 3.15. Operación del microscopio de Fuerza Atómica conductivo.

Figura 4.1. Equipo utilizado en este trabajo.

Figura 4.2. Imagen obtenida con un SEM de uno de los cantilevers utilizados en este trabajo

Fig.5.1. Imagen obtenida con un microscopio óptico, donde la región superior (zona A) está libre de precipitados y en la zona B, se observa precipitados en la muestra GaSb:V.

Fig.5.2. La imagen muestra la zona B de la figura 5.2 en donde se encuentra la zona de precipitados donde se situó el cantilever para obtener las curvas I vs V de manera puntual.

Fig.5.3. Curva característica I vs V en la zona de precipitados de la muestra GaSb: V.

Fig. 5.4. La imagen muestra la zona A de la figura en donde se encuentra la región libre de precipitados en la muestra GaSb:V.

Fig. 5.5. Curva I vs V obtenida en una región libre de precipitados.

Figura 5.6. Imagen de topografía de $11,0\ \mu\text{m} \times 11,0\ \mu\text{m}$ de una región de la muestra de GaSb:V, junto a su correspondiente imagen tridimensional.

Figura 5.7. Imagen de topografía de $4,5\ \mu\text{m} \times 4,5\ \mu\text{m}$ de una región de la muestra de GaSb:V, junto a su correspondiente imagen tridimensional.

Figura 5.8. Imagen de topografía de $3,5\ \mu\text{m} \times 3,5\ \mu\text{m}$ de una región de la muestra de GaSb:V, junto a su correspondiente imagen tridimensional.

Figura 5.9. Imagen de topografía de $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$ de una región de la muestra de GaSb:V, junto a su correspondiente imagen tridimensional.

Figura 5.10. Imagen de topografía de $2,0\ \mu\text{m} \times 2,0\ \mu\text{m}$ de una región de la muestra de GaSb:V, junto a su correspondiente imagen tridimensional.

Figura 5.11. Imagen de topografía de $1,5\ \mu\text{m} \times 1,5\ \mu\text{m}$ de una región de la muestra de GaSb:V, junto a su correspondiente imagen tridimensional.

Figura 5.12. Imagen de topografía de $1,0\ \mu\text{m} \times 1,0\ \mu\text{m}$ de una región de la muestra de GaSb:V, junto a su correspondiente imagen tridimensional.

Figura 5.13. Imagen de topografía de $600,0\ \text{nm} \times 600,0\ \text{nm}$ de una región de la muestra de GaSb:V, junto a su correspondiente imagen tridimensional.

Figura 5.14. Gráfica de RMS de la zona mostrada en la imagen de la izquierda (figura 5.6).

Figura 5.15. Gráfica de RMS de la zona mostrada en la imagen de la izquierda (figura 5.10).

Figura 5.16. Gráfica de RMS de la zona mostrada en la imagen de la izquierda (figura 5.13).

Figura 5.17. Imagen de topografía donde se registran dos perfiles topográficos A y B.

Figura 5.18. Perfiles topográficos determinados sobre las líneas marcadas como (A) y (B) en la imagen de AFM de la figura 5.17.

Figura 5.19. Imagen de topografía y su respectiva imagen tridimensional (abajo) de la muestra GaSb:V obtenida con un AFM en modo tapping, la flecha señala un posible microprecipitado.

Fig. 5.20. Imagen de fase hallada en modo tapping, el contraste que se observa en esta región, donde la zona (a) es la de la matriz y la zona (b) confirma la existencia de microprecipitados.

Figura 5.21. Perfil topográfico determinado sobre la línea marcada en la imagen de topografía.

Figura 5.22. Gráfica de RMS de la región de la figura 5.21.

Figura 5.23. Curva I vs V promedio hallada en una región libre de precipitados.

Figura 5.24. Curva característica I vs V en el microprecipitado.

Figura 5.25. Imagen de topografía de $4,0\text{ }\mu\text{m} \times 4,0\text{ }\mu\text{m}$ de una región de la muestra de la GaSb:V obtenida con un AFM en modo contacto.

Figura 5.26. Imagen de fase de $4,0\text{ }\mu\text{m} \times 4,0\text{ }\mu\text{m}$ de una región de la muestra de la GaSb:V obtenida con un AFM en modo contacto.

Figura 5.27. Perfil topográfico determinado sobre la línea marcada en la imagen de topografía.

Figura 5.28. Gráfica de RMS de la región de la figura 5.25.

Fig.5.29. Curva I vs V de un microprecipitado, obtenida con C-AFM.

Figura 5.30. Curva I vs V de una región libre de microprecipitados, se observa que sólo presenta conductividad a un voltaje elevado.

Figura 5.31. Imagen de corriente adquirida con una diferencia de potencial entre punta y muestra de 4V.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En la actualidad los materiales semiconductores están contribuyendo al desarrollo de las telecomunicaciones por sus propiedades ópticas y electrónicas.

Uno de los materiales más investigados y utilizado es el Silicio, pero debido al carácter indirecto del band gap (banda prohibida) no es adecuado como fuente óptica, por lo que se están estudiando combinaciones de elementos II – VI y III – V cuyo ancho de banda de energía prohibida directo se encuentra entre 0,8 eV a 6 eV [1].

Se están utilizando otros materiales distintos al Silicio para la fabricación de fibras ópticas, los cuales registran mínimas pérdidas de energía. Obtener dispositivos que operen en dicho rango es muy importante, porque se reduce notoriamente la pérdida ocasionada por la dispersión Rayleigh [2].

El Antimoniuro de Galio ha demostrado ser un excelente material en la fabricación de soluciones sólidas de compuestos tipo III-V, con un gap entre 0,3 – 1,58 eV, cuya longitud de onda varia entre 0,8 – 4,3 μm . [3]

Los semiconductores III-V posibilitan la construcción de los Transistores de Efecto Campo, a partir de ellos se fabrican dispositivos de alta velocidad [4].

Los semiconductores III-V para sistemas Termofotovoltaicos (TPV) son GaSb e $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$, ambos tienen 0,74 eV, adecuados para aplicaciones de TPV. Estos dos sistemas se prefieren, ya que GaSb se puede crecer sobre sustratos de GaSb y $\text{In}_{0.53}\text{Ga}_{0.47}\text{As}$ sobre InP. Esto significa que las

celdas pueden ser crecidas con un número reducido de defectos, lo que garantiza una buena calidad del cristal y, por lo tanto, un alto rendimiento [5]. Según la mayoría de las investigaciones, las bandas de energía entre 0,5 y 0,6 eV son óptimas para la mayoría de las aplicaciones TPV. Recientemente ha sido propuesto semiconductores con intervalos de band gap aún más bajos, entre 0,35 y 0,45 eV, podría ser más adecuado para lograr altas eficiencias.

Como un semiconductor III-V, InAs ha atraído un interés especial debido a su alta movilidad electrónica, baja resistencia óhmica, banda prohibida estrecha y pequeña masa efectiva electrónica. La combinación de estas características únicas y sus distintas características han hecho del InAs un candidato prometedor para aplicaciones en transistores de un electrón, las uniones Josephson, diodos túnel y transistores balísticos [6].

Los circuitos integrados y dispositivos de alta velocidad usados actualmente se hacen de materiales semiconductores con dopajes que generan portadores de carga -electrones y huecos-, y las propiedades electrónicas de estos portadores de carga son los responsables de la alta eficiencia que producen los semiconductores en estos dispositivos. Más aún, si los dopajes que se introducen en los semiconductores poseen propiedades magnéticas, estas propiedades permiten manipular los espines de los portadores de carga con un campo eléctrico, y este control de los espines se obtiene vía el acoplamiento espín-órbita que es controlado por un gradiente de potencial eléctrico. A esta rama de la física de semiconductores se denomina Espintrónica [7].

Entre los compuestos semiconductores III-V, el Antimoniuro de Galio (GaSb) es particularmente interesante como un sustrato porque su parámetro de red coincide con soluciones sólidas de varios compuestos III-V ternarios y cuaternarios cuya banda prohibida cubren un amplio espectro de 0,3 a 1,58 eV [8].

Desde el punto de vista de los dispositivos, las estructuras basadas en GaSb muestran gran potencial para aplicaciones en diodos láser de baja tensión

de umbral [9,10], fotodetectores de alta eficiencia cuántica [11], dispositivos de alta frecuencia.

Aplicaciones.

Los dispositivos basados en GaSb se aplican en sensores infrarrojos de imagen para sistemas de misiles y vigilancia, detección de incendios y la vigilancia de la contaminación ambiental. En la detección de varios gases industriales. En el monitoreo de la pureza del gas y detección de trazas de humedad en gases corrosivos como HCl, en el procesamiento de semiconductores, detección de microflujos de gases tóxicos como PH₃, *in situ*, detección de gases peligrosos como HF y H₂S en plantas químicas, monitoreo de gases de efecto invernadero [2].

Aleaciones basadas en Sb tienen aplicaciones biológicas y médicas en el régimen IR cercano. Detectores IR en el rango 8 – 14 μm basados en GaAlSb/AlSb y InAs/InGaSb son competidores potenciales para los detectores HgCdTe [12].

El GaSb también ha demostrado ser un material modelo para estudios básicos. Debido a las propiedades estructurales de la banda, GaSb ha demostrado ser un material ideal para el estudio de procesos de recombinación Auger. El bajo punto de fusión del GaSb e InGaSb los hace candidatos como materiales modelo, apropiados para investigaciones bajo condiciones de microgravedad de los efectos de la convección y difusión sobre la distribución del soluto [13].

El dopado de semiconductores con tierras raras ha permitido la obtención de dispositivos electroluminiscentes, en los cuales se mezclan las propiedades electrónicas y las luminiscentes de ambos materiales [14].

Investigaciones realizadas en matrices sólidas muestran que, al introducir elementos de tierras raras como iones trivalentes en matrices sólidas, estos presentan transiciones ópticas de tipo atómico [15].

En estudios realizados en muestras de GaSb dopado con erbio y Neodimio se ha observado la formación de precipitados para concentraciones iguales o superiores a 9×10^{19} impurezas/cm³, presentando una alta concentración respecto al material circundante. Estudios realizados de densidad de

portadores y resistividad, demuestran que al aumentar la concentración de dopante el carácter tipo p del material se intensifica [16].

El dopado de semiconductores III – V con elementos de transición, producen un incremento en la resistencia eléctrica de ellos [17]. El estudio de los efectos de los dopantes sobre la matriz de estos materiales es muy importante porque se puede determinar la formación de precipitados y el mecanismo de incorporación puede ser sustitucional o intersticial [18,19].

La Microscopía de sonda de barrido permite el estudio de superficies y de procesos físicos, químicos y biológicos, así como de interacción entre las partículas de la punta y la muestra a escala nanométrica. Con el desarrollo de estas técnicas en los años 80 se abrieron nuevas posibilidades para la investigación de diversos fenómenos a escalas menores que las conseguidas con los microscopios electrónicos.

El microscopio de efecto túnel (en inglés, Scanning tunneling microscope o STM) se propone como un método para medir fuerzas tan pequeñas como 10^{-18} N. Como una aplicación para este concepto, se introduce un nuevo tipo de microscopio capaz de investigar superficies de materiales aislantes a escala atómica. El microscopio de fuerza atómica (en inglés Atomic Force microscope o AFM) es una combinación de los principios del microscopio de efecto túnel y el profilómetro. [20].

El AFM permite el estudio de muestras conductoras y no conductoras. Desde su invención en 1986 han aumentado las aplicaciones del AFM en diversas áreas de la ciencia y la tecnología. Estos incluyen las ciencias de los materiales, electroquímica, polímeros, biofísica, nanotecnología y biotecnología.

El AFM también se está utilizando para realizar estudios de abrasión, adhesión, limpieza, corrosión, “etching”, fricción, lubricación. La poderosa combinación de escaneado en alta resolución espacial bajo una amplia gama de condiciones, junto con su capacidad para medir las propiedades

espacialmente, mecánicas, eléctricas y térmicas, hacen del microscopio de fuerza atómica una herramienta valiosa en las investigaciones. Mediante la utilización de AFM también se pueden medir las fuerzas en nanonewton aplicadas sobre una muestra [21].

El Microscopio de Fuerza Atómica conductivo (C-AFM) es un área de rápido desarrollo en la investigación, ofreciendo información combinada sobre propiedades electrónicas y la topografía de la muestra a nanoescala. Mientras que para la medida de la resistencia la incertidumbre en la resistencia de contacto puede ser disminuida calibrando cuidadosamente y controlando las condiciones experimentales. El CAFM ha sido principalmente usado para la caracterización de estructuras en materiales heterogéneos, las aplicaciones recientes incluyen la medición del transporte a través de nanoestructuras y redes microfluídicas.

Esta correlación también es importante en la validación de teorías de transporte para nanodispositivos. Desde el punto de vista comercial, además de la optimización del material, la técnica es útil para la localización de defectos en el circuito de dispositivos microfabricados [22]. El rango de intensidades que se puede medir se encuentra entre 2 pA y 1 μ A [23].

La principal ventaja de C-AFM sobre las técnicas de medición eléctricas estándar es la alta resolución espacial. Además, se ha demostrado que el C-AFM es adecuado para identificar trayectos conductores en celdas solares y para localizar micro-shunts [24].

Objetivos

Objetivos Generales:

- Estudiar las propiedades electrónicas del GaSb dopado con Vanadio.

Objetivos Específicos:

- Se investiga las propiedades electrónicas en regiones libres y en la zona de distribución no homogénea de dopante, tanto en la zona de precipitados como en la zona de microprecipitados.
- Confirmar la existencia de microprecipitados a partir de sus propiedades electrónicas

CAPÍTULO II

CONCEPTOS FUNDAMENTALES

Los semiconductores son materiales con conductividad eléctrica intermedia entre metales y aislantes. Esta conductividad depende de la variación de la temperatura, el contenido de impurezas o de la excitación óptica. Para poder caracterizar eléctricamente a los materiales semiconductores, se necesita una comprensión de sus propiedades básicas.

La conducción eléctrica en un material semiconductor es facilitada por el movimiento de los portadores de carga a través de estados desocupados. La concentración de los portadores de carga, electrones o huecos, se puede controlar por la cantidad de impurezas, que deliberadamente se introducen en el semiconductor. Los semiconductores se distinguen de otros materiales por el hecho de que sus átomos se mantienen unidos por fuertes enlaces covalentes direccionales entre átomos vecinos más cercanos [25].

2.1 Teoría de Bandas en Sólidos

Hay materiales que presentan altos grados de conductividad eléctrica, los conductores, mientras que otros se comportan como excelentes aislantes y, por lo tanto, con baja o ninguna conductividad. Hay otros todavía denominados semiconductores, cuyas propiedades de conducción eléctrica se sitúan entre aquellos materiales anteriormente citados. La teoría que

mejor explica estas propiedades es la Teoría de Bandas en sólidos. Un sólido puede ser pensado como formado por átomos aislados. Y cada átomo en el sólido presenta un número expresivo de niveles discretos de energía que pueden ser ocupados por los electrones atómicos. Normalmente, los electrones ocupan los estados de más bajas energías. Evidentemente, es posible que ocurra excitación de estos estados electrónicos para niveles más altos en energía. Usualmente, sólo los electrones que ocupan los estados más altos en energía en el átomo, los llamados electrones de valencia son los que participan en estos procesos de excitación [26].

Cada banda posee un determinado número de estados electrónicos, o sea, una cierta capacidad de "almacenar" electrones. Este número está determinado básicamente por el principio de exclusión de Pauli que prohíbe que dos electrones cualesquiera de un sistema físico posean simultáneamente el mismo conjunto de números cuánticos. Esta capacidad de electrones está fuertemente influenciada por la geometría (simetría) de la red. Así, podremos tener bandas llenas, parcialmente llenas o vacías. La cantidad de electrones a ser asignada en las bandas está determinada por la naturaleza del elemento que compone el sólido (por su número atómico Z) y también por la geometría del sistema. El punto más importante para destacar aquí es que una banda completamente llena está "congelada", es decir, con o sin la aplicación de un campo eléctrico externo, los electrones de esa banda no contribuyen con corriente eléctrica.

Esto ocurre porque, para moverse, los electrones tienen que ganar energía y por lo tanto cambiar de estado cuántico, ellos necesitan "subir" en el eje de las energías. Sin embargo, los estados que serían accesibles en una banda llena ya están ocupados y por lo tanto cualquier transición dentro de la banda está prohibida.

Sólo una ganancia de energía grande, del orden o mayor que el gap, podría hacer un electrón saltar de una banda llena para una banda vacía y ahí sí, responder a la aplicación de un campo eléctrico. En contraste, los electrones que están en una banda parcialmente ocupada responden fácilmente a la

aplicación de campos externos [27], o la excitación térmica kT . A temperatura ambiente $kT \sim 25$ meV.

Son los electrones en el tope superior de la banda de valencia y los electrones que llegan a la banda de conducción, los que confieren las propiedades eléctricas características de los materiales semiconductores. El gap, el número de portadores de carga, está determinado por los factores intrínsecos del material tales como el tipo de enlace, distancia entre los átomos y también por factores extrínsecos al material, como la temperatura, contenido de impurezas, etc.

La Teoría de Bloch y la de Heitler y London, nos muestran dos enfoques de la teoría de bandas, la primera indica que los electrones de valencia en un metal están sujetos a un potencial no constante y la segunda teoría da cuenta de los efectos sobre los niveles energéticos de átomos aislados [28].

2.2 Conductores, Semiconductores y Aislantes

Las propiedades eléctricas de un material dependen directamente de la configuración de sus bandas de energía y de la magnitud de la banda prohibida. La banda de valencia es la última banda de energía ocupada por electrones ligados. La banda de conducción es el siguiente nivel de energía permitido, por encima de la banda de valencia. En esta región, los electrones son libres y pueden moverse en el material dando lugar a la corriente eléctrica. Para analizar el comportamiento eléctrico del material es necesario verificar el posicionamiento de estas dos bandas, así como de la banda prohibida. La teoría cuántica demuestra que en un sólido hay ciertos rangos de energías permitidas y otras energías prohibidas. En metales, las bandas de valencia y conducción se superponen, por lo tanto, siempre hay electrones en la banda de conducción, lo que los convierte en buenos conductores de electricidad.

En el caso de los aislantes, la banda de valencia está completamente llena y la banda prohibida tiene un valor muy alto (superior a 4 eV), por lo tanto, los

aislantes no tienen electrones libres, Los materiales semiconductores son un caso particular de materiales aislantes, la única diferencia es la magnitud de la banda de energía prohibida [29]. La Figura 2.1. muestra la diferencia energética entre las bandas de valencia y de conducción en un metal, semiconductor y aislante.

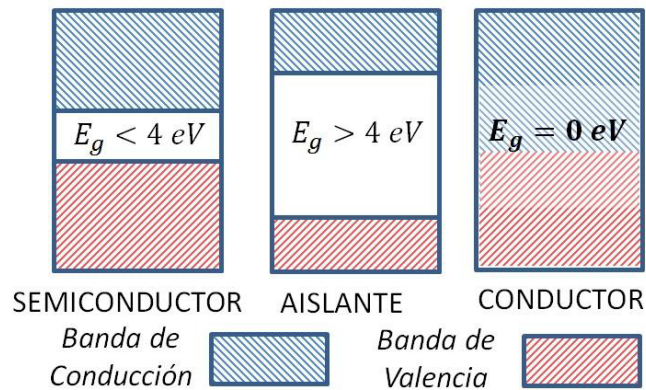


Figura 2.1. Diferencia energética entre las bandas de valencia y de conducción en un metal, semiconductor y aislante.

2.3 Semiconductores Intrínsecos

Un semiconductor intrínseco, también llamado semiconductor no dopado, es un semiconductor “puro”, en el cual existen impurezas residuales $n \sim 10^{16}$ impurezas/cm³. En un semiconductor intrínseco como el silicio puro a temperaturas superiores al cero absoluto, habrá algunos electrones de las impurezas residuales que se ionizan por el kT a la banda de conducción y que contribuyen al flujo de corriente. Cuando el electrón en el silicio puro cruza el gap, deja una vacancia o "hueco" de electrones en la red regular de silicio. Bajo la influencia de un voltaje externo, tanto el electrón como el hueco pueden moverse a través del material. El número de portadores de carga está determinado por las propiedades del material en sí y la temperatura, en lugar de la cantidad de impurezas $\sim 10^{16}$ imp/cm³.

La figura 2.2 muestra la estructura de banda del Silicio, calculada por el método pseudopotencial. [30].

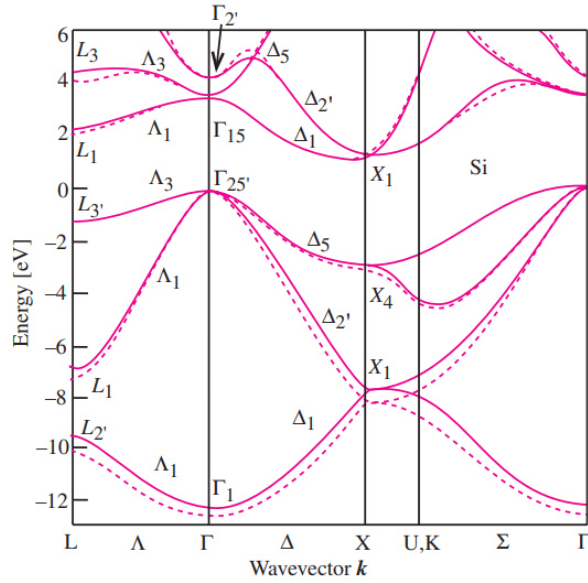


Figura 2.2 Estructura de banda del Silicio, calculada por el método pseudopotencial. La línea sólida y punteada representan, respectivamente, el pseudopotencial no local y local, respectivamente [30].

También se observa en la figura 2.3 la estructura de banda del Silicio, calculada con el método de las funciones de Green (Aproximación GW), usando el Exciting [31].

El gap es ~ 1.20 eV (300K) mientras que el experimental es ~ 1.14 eV (302K) [32].

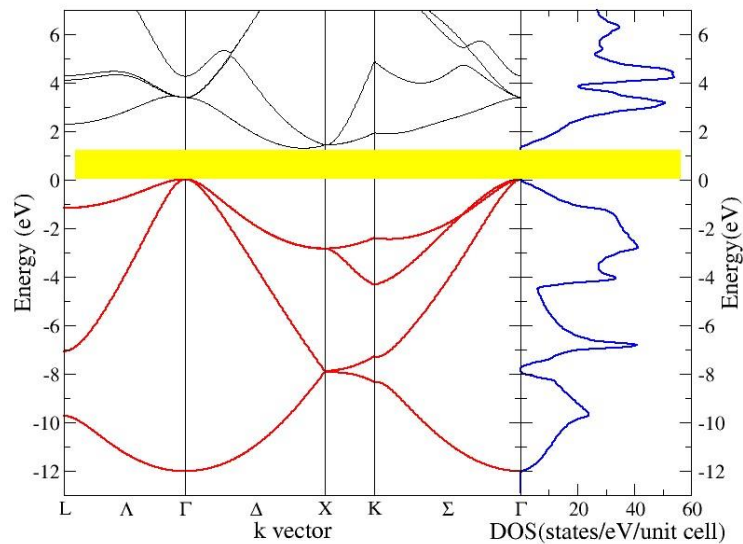


Figura 2.3 La estructura de banda del Silicio, calculada con el método GW (cortesía Dr. P.H. Rivera).

La conductividad de tales semiconductores es muchos órdenes de menor magnitud que en conductores metálicos. Por ejemplo, los electrones excitados térmicamente en Si y GaAs son $1,5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ y $1,1 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$, respectivamente a temperatura ambiente.

En un semiconductor intrínseco, el número de electrones excitados y el número de huecos son iguales:

$$n_i = p_i$$

Con la distribución de Fermi Dirac se puede ver que el número de electrones en la banda de conducción se incrementa exponencialmente con la temperatura. Debido a la temperatura, continuamente se crean nuevos pares de electrón-hueco. Por otro lado, a veces un electrón se encuentra con un hueco y lo llena, lo que se llama recombinación. En el equilibrio térmico, las tasas de generación y recombinación son iguales, por lo tanto, se alcanza un equilibrio dinámico.

2.4 Defectos

Una razón por la cual los semiconductores son tan útiles para aplicaciones de dispositivo es que sus propiedades eléctricas se pueden cambiar significativamente con la incorporación de pequeñas cantidades de impurezas o con algún tipo de defectos. Sin embargo, mientras que un tipo de defecto puede hacer un semiconductor útil para la fabricación de un dispositivo, otro tipo puede tener efectos indeseables, que hacen que el aparato sea inútil.

Muchas de las propiedades de los materiales cristalinos, tales como resistencia mecánica, dureza, conductividad eléctrica, cinética de las transformaciones de fase y otras, están fuertemente afectadas por los defectos y la concentración de estos, en un cristal. Con los materiales semiconductores ocurre lo mismo, los defectos pueden ser puntuales como imperfecciones en la red cristalina.

2.4.1 Defectos Puntuales

Defectos puntuales en los semiconductores III-V, desempeñan un papel muy importante, en el caso del GaSb. Se sabe que la conductividad intrínseca tipo p del GaSb, está relacionada con defectos puntuales como vacancias de los átomos de Sb o el complejo $V_{\text{Ga}}\text{GaSb}$, con sus consecuencias en la red cristalina. Los defectos pueden ser representados por símbolos, los átomos por sus símbolos químicos y las vacancias por V.

La conductividad tipo-p del GaSb se atribuye a defectos de anti-sitio como vacantes de Sb (V_{Sb}), complejos $V_{\text{Ga}}\text{GaSb}$ (vacancia de galio y galio en el sitio antimonio) y más probablemente galio en el sitio del Sb (Ga_{Sb}). Lo que resulta en un número mayor de aceptores (cargas positivas) que los donantes (cargas negativas) en una concentración de 10^{17} cm^{-3} .

La forma más simple de defecto es una vacancia, implica la falta de un átomo y se forman durante la solidificación del material cristalino o como resultado de las vibraciones atómicas (los átomos se desplazan de sus posiciones normales). Todos los sólidos cristalinos presentan este defecto y, en realidad, no es posible crear un material que esté exento de este tipo de defecto. El número de vacantes aumenta exponencialmente con la temperatura, como se puede observar en la siguiente ecuación:

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{kT}\right),$$

N_v representa el número de vacantes, N representa el número total de sitios atómicos, Q_v es la energía requerida para la formación de una vacancia, T es la temperatura en kelvin y k es la constante de Boltzman.

2.4.2 Defectos Lineales

Defectos lineales como dislocaciones están asociados con la cristalización, deformación mecánica y térmica, y la supersaturación de defectos puntuales (como vacantes y átomos intersticiales). Las dislocaciones generan vacantes e influyen en el proceso de difusión. Las impurezas tienden a difundirse y

concentrarse alrededor de las dislocaciones formando una atmósfera de impurezas.

2.5 Dopado de Semiconductores

Los materiales utilizados para microelectrónica y fotovoltaica deben poseer alta pureza entre seis nueves o más (99.999999 +%) de pureza, hasta cuatro nueves (99,99%) como es tolerado para las celdas solares. La pureza es un requisito que posee implicaciones durante todo el proceso de fabricación de un dispositivo, es condición necesaria para mantener la cristalinidad de los lingotes, el bajo número de defectos (puntuales y dislocaciones), y las propiedades ópticas y electrónicas del material. Los dopantes y las impurezas presentes en la red cristalina afectan la energía de la banda prohibida y otras propiedades importantes con implicaciones tecnológicas. El número de átomos de impurezas en el material es del orden de 1 por cada 10^8 átomos de la red [33].

Para aumentar la conductividad en un semiconductor se somete a este a un proceso de dopado, en el cual se agregan de forma controlada átomos de algún otro elemento, impurezas, para cambiar las propiedades eléctricas del semiconductor. El propósito del dopaje es fundamentalmente proporcionar al semiconductor una cierta cantidad de portadores de carga, sean electrones o huecos según el tipo de impureza.

Además del aumento en la conductividad también ocurren cambios en sus propiedades ópticas, en especial en la región de la banda prohibida, Según la teoría de bandas, las impurezas han agregado niveles adicionales. a los semiconductores tipo n y p.

En el material de tipo n, se agregan átomos extra al semiconductor con un electrón de valencia más para crear niveles de energía cerca de la parte superior del espacio de banda, de modo que puedan excitarse fácilmente en la banda de conducción. La Figura 2.4 esquematiza las bandas de energía para un semiconductor tipo n y tipo p.

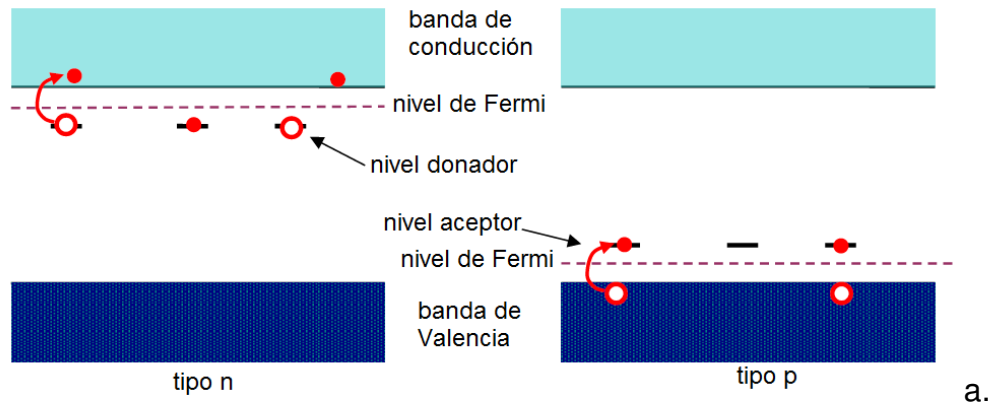


Figura 2.4. Bandas de energía para un semiconductor tipo n y tipo p.

2.6 Antimoniuro de Galio

El estudio de los semiconductores III – V de la tabla periódica, están dirigidos a su aplicación como emisores de radiación, así como en transmisión de señales mediante fibra óptica. El Antimoniuro de Galio es un compuesto de este grupo, el cual tiene estructura tipo blenda de zinc, ver figura 2.5.



Figura 2.5. Estructura tipo blenda de zinc.

Algunas de las más importantes propiedades de GaSb se enumeran en la Tabla I [2].

TABLA I.

Constante de red (Å)	6,0959
Densidad (g.cm ⁻³)	5,6137
Punto de Fusión (K)	985
Temperatura de Debye (K)	266
Coeficiente de expansión térmica (10 ⁻⁶ °C ⁻¹) (a 300 K)	7,75
Conductividad Térmica a 300 K (W.cm ⁻¹ K ⁻¹)	0,39
Energía prohibida directa a 300 K (eV)	0,725
Energía prohibida directa a 0 K (eV)	0,822
Energía de Desdoblamiento Espín-Órbita Δ_0 (eV)	0,80
Masa Efectiva de electrones (En unidades de m_0)	0,0412
Índice de Refracción (cerca de la banda de energía prohibida)	3,82
Constante Dieléctrica (ϵ_0)	15,69

La mayoría de estos estudios se han dedicado a los compuestos GaAs, InP, InSb y GaSb que demuestran gran aptitud para la producción de dispositivos optoelectrónicos y más recientemente para aplicaciones fotovoltaicas. Grupos de investigación eligieron el GaSb como el mejor sustrato, debido a su adecuado parámetro de red, compatible con la mayoría de los compuestos, como compuestos ternarios (adición de In) y cuaternarios (adición de In y As) [34], como indica la Figura 2.6.

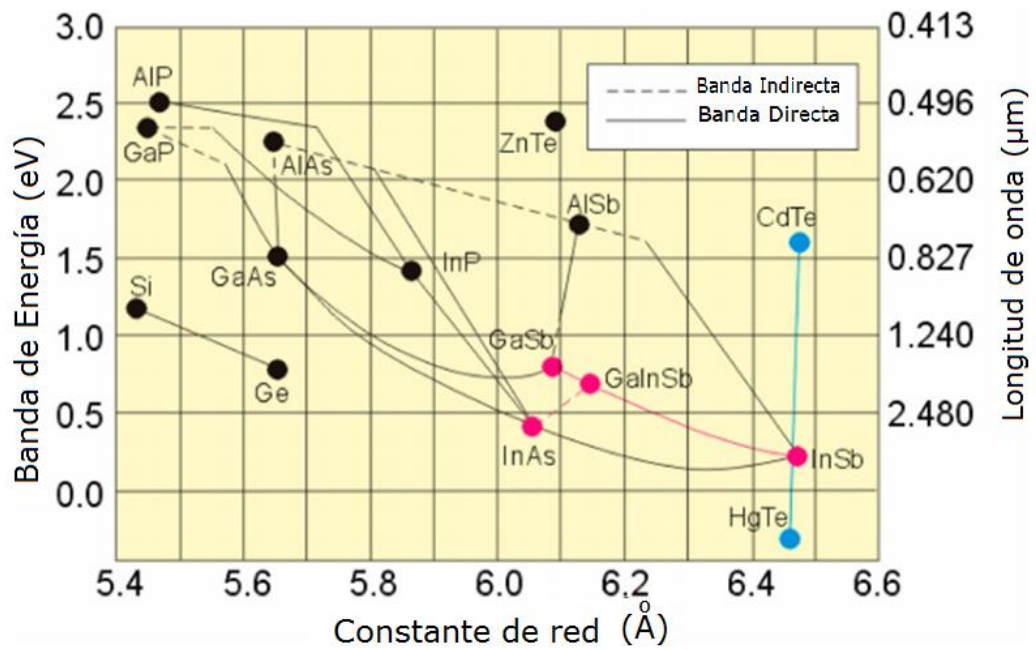


Figura 2.6. Intervalo prohibido de energía frente a constante de red para varios semiconductores III-V a temperatura ambiente [31].

Los principales dopantes del GaSb son los del grupo IIA: Zn y el Cd que proporcionan cargas positivas; los del grupo IVA: S, Se y el Te que suministrar cargas negativas, Además de los dopantes del grupo II y VI, elementos como el Al y el As también se suelen utilizar, principalmente para ajustar y mantener la calidad estructural y disminuir defectos nativos de anti-sitio.

La selección del elemento dopante se realiza a partir de la evaluación de las propiedades que se desea asignar al cristal. Por ejemplo, la posición de los niveles de energía dentro de la banda prohibida (E_g) asociada a los dopantes, define el tipo y las propiedades de transporte de portadores de carga del semiconductor y, consecuentemente, su conductividad, la movilidad y el número de portadores de carga [35].

CAPÍTULO III

Técnica experimental de análisis

3.1. Microscopio de Fuerza Atómica

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) fue desarrollado por Binnig, Quate y Gerber en 1986, por el que obtuvieron el Premio Nobel de Física en 1986 [36].

Basada en las técnicas desarrolladas y utilizadas en la microscopía de efecto túnel (STM). El AFM permite una resolución tridimensional similar a STM, pero puede usarse directamente en muestras de materiales eléctricamente aislantes o conductores. La capacidad del STM para medir la topografía de la superficie es excelente. Sin embargo, una condición indispensable de STM es que la muestra y las superficies de la sonda deben ser buenos conductores eléctricos, Esta restricción limita las áreas de aplicación de esta técnica. por ese motivo Binnig, Quate y Gerber desarrollaron otro microscopio con el cual se pudiera estudiar superficies no conductoras [37], esta limitación se superó con la aparición del AFM (Atomic Force Microscope) [38]. El primer equipo AFM se produjo comercialmente en 1989. El AFM se deriva tecnológicamente de la técnica STM, pero con la gran ventaja de poder caracterizar materiales aislantes eléctricos. Este método también permite caracterizar superficies a escala atómica, con resolución del orden de Angstroms.

Las ventajas prácticas de usar AFM son que no hay necesidad de preparar previamente las muestras siempre que sus dimensiones estén dentro de las especificaciones del equipo. Es una técnica muy atractiva para estudiar la superficie de los materiales biológicos porque puede analizar la muestra directamente sin la necesidad de secado, deshidratación o deposición de

otros materiales para que la superficie de la muestra sea conductora. El entorno de uso del microscopio de fuerza atómica debe protegerse contra la interferencia del ruido eléctrico y la vibración mecánica, pero no se requiere vacío.

Esta microscopía consiste en analizar la superficie de una muestra con una sonda. La punta está montada en una micropalanca (cantilever) con una constante de resorte conocida. Cuando la punta está cerca de la superficie de la muestra, las fuerzas de interacción desvían la micropalanca, con lo cual se genera la imagen de topografía de la muestra. Existen diversidad de puntas variando en tamaño, forma y material.

3.2. Tipos de puntas

La sonda está constituida por una punta soportada en una micropalanca (cantilever). Este conjunto está montado sobre un chip para permitir su manipulación. Las puntas pueden ser de forma piramidal o cónica y son fabricadas con diversos materiales pudiendo ser revestidas, por ejemplo, por platino u oro. Las puntas son fabricadas por procesos de microfabricación, llegando a conseguirse puntas con radios de curvatura de entre 1 y 10 nm.

La constante de resorte determina cuán sensible será el cantilever a las fuerzas que actuaran sobre él. El valor de la constante del resorte es influenciado por la geometría del cantiléver y por el material que lo compone. Un cantilever triangular será más firme y menos propicio a la torsión que un cantilever rectangular, debido a su geometría.

En la Figura 3.1 se muestran algunos ejemplos de puntas, obtenidas con un SEM (Scanning Electron Microscopy).

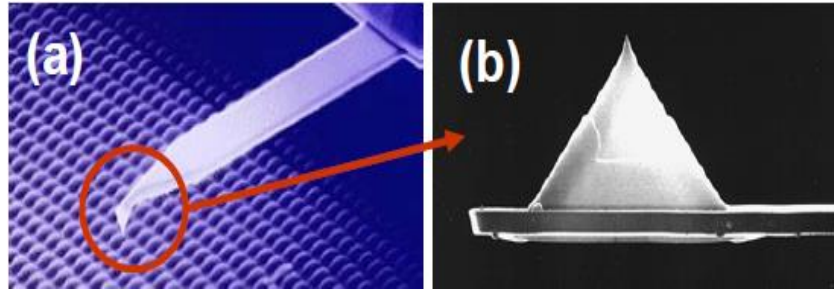


Figura 3.1. (a) Un cantiléver escaneando una superficie. (b) Ampliación de una punta de nitruro de silicio. [fuente: www.olympus.jp].

La geometría de los cantilevers (si son triangulares o rectangulares), junto con su longitud, ancho y grosor, determinan las propiedades mecánicas del cantilever, que a su vez están relacionadas con la constante elástica k y la frecuencia de resonancia. Los cantilevers flexibles y con una baja frecuencia de resonancia, son ideales para medir en líquidos, en modo de contacto y en espectroscopia de fuerza. En cambio, los cantilevers más rígidos y de mayor frecuencia de resonancia son más apropiados para medir en aire y sin contacto con la muestra [39].

La constante de fuerza k de un cantilever rectangular puede ser expresada como:

$$k = \frac{Et^3w}{4L^3},$$

donde E es el módulo elástico y w , L y t son las dimensiones del cantiléver (ancho, longitud y espesor). El espesor del cantilever puede ser determinado midiendo la frecuencia de resonancia F_t :

$$F_t = 0,162 \left(\frac{E}{\rho} \right)^{1/2} \left(\frac{t}{L^2} \right),$$

donde ρ es la densidad del material del cantiléver [40]. Los cantilevers con constantes de fuerza pequeñas son más utilizados para realizar el barrido en materiales blandos, por otro lado, los que tienen constantes de fuerza

grandes son adecuados para monitorear las propiedades nanomecánicas de las muestras.

Además, se pueden realizar barridos de muestras biológicas en medio líquido, en otras palabras, en estado fisiológico, así como también estudiar procesos dinámicos, por ejemplo, el ensamblado de filamentos de proteínas [41].

3.3. Principios de la microscopía de fuerza atómica

Un microscopio de fuerza atómica consiste básicamente de una sonda (en la cual una punta se encuentra en el extremo de un cantilever), un sistema de detección (laser y fotodiodo), un sistema de movimiento (cerámicas piezoeléctricas) y un sistema de control (software y hardware).

Una punta fina se aproxima a la superficie de la muestra y hay una interacción entre estos dos objetos. Estas fuerzas son sentidas por la punta y transmitidas al cantiléver, de manera que responde a la fuerza ejercida sobre él, deformándose. Para determinar esta deformación se utiliza un sistema de detección compuesto por un haz de láser, que incide sobre el cantilever, y por el fotodiodo que recoge la señal del haz reflejado del cantiléver.

Inicialmente la posición del cantilever es de 12° con respecto a la horizontal, para que el haz laser se refleje en el fotodetector [22].

La señal recopilada es monitoreada por el sistema de control que controla el proceso de barrido. El sistema de movimiento, formado por cerámicas piezoeléctricas, es utilizado para posicionar la punta en relación con la muestra.

Estos cambios en la distancia dan lugar a la construcción de una imagen de topografía de la superficie.

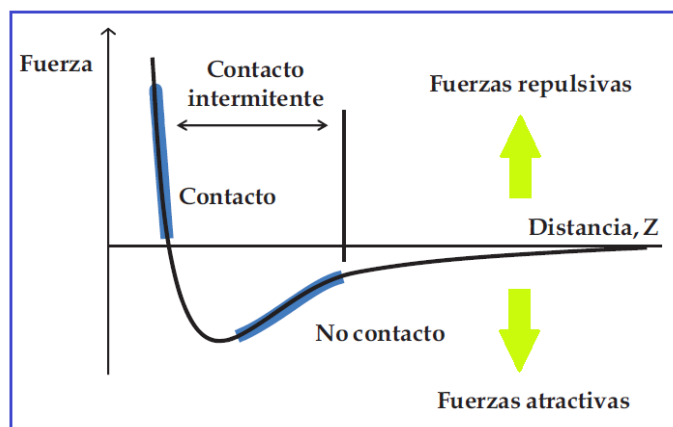


Figura 3.2. Curva de fuerzas interatómicas versus distancia punta – muestra.

Como resultado de esta interacción y dependiendo de la distancia entre la punta y la superficie de la muestra, los átomos estarán sujetos a fuerzas de naturaleza atractiva y repulsiva, las cuales se representan en la figura 3.3, donde se observan que se definen dos áreas según la distancia, área de contacto y área de no contacto. En el área de contacto, la distancia entre la punta y la muestra es de unos pocos angstroms (\AA) y las fuerzas que actúan entre los átomos son fuerzas de repulsión electrostáticas. En el área de no contacto, en la que la distancia es relativamente mayor (del orden de unos 10 a 100 \AA), las fuerzas interatómicas son de naturaleza atractiva.

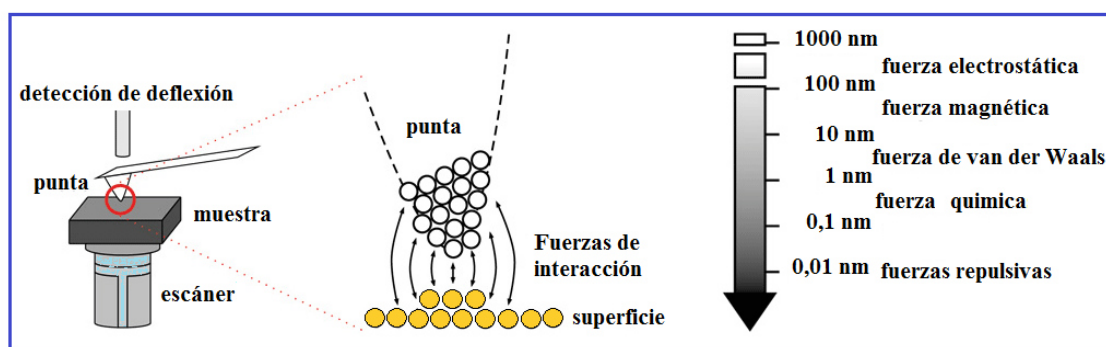


Figura 3.3. Identificación de las fuerzas interatómicas a partir del acercamiento del extremo de la punta con la superficie.

Dependiendo del medio y del material de la punta y la muestra, las fuerzas de interacción varían.

Las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra se pueden describir mediante un potencial intermolecular de tipo Lennard-Jones $W(r)$.

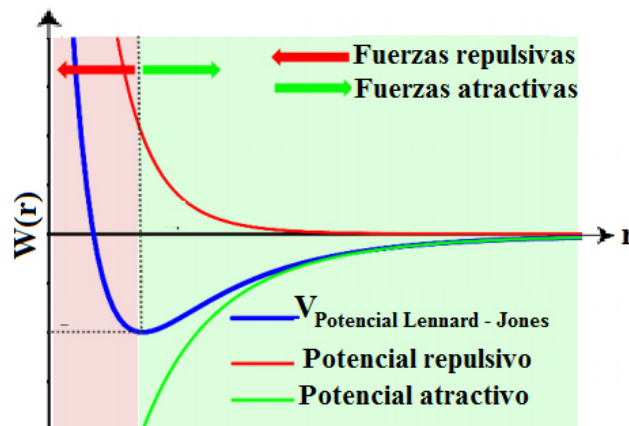


Figura 3.4. Potencial de interacción intermolecular resultante $W(r)$ como función de la distancia entre la punta y la muestra r .

3.4. Fuerzas

Cuando dos objetos macroscópicos se aproximan, surgen fuerzas con diferentes órdenes de magnitud y dependencias de distancia. Bajo ciertas circunstancias, estas propiedades se pueden usar para separar sus contribuciones respectivas. Algunas de estas fuerzas, por ejemplo, fuerzas magnéticas y electrostáticas, pueden ser manipuladas por campos externos o por voltaje aplicados. La imagen de la topografía es solo una posibilidad. A continuación, se describen, las fuerzas relevantes para microscopía de fuerza atómica.

3.4.1 Las Fuerzas de Van der Waals

Son las interacciones entre átomos y moléculas neutras que son atraídos por momentos dipolares eléctricos temporalmente inducidos.

Incluso en un orbital electrónico completamente ocupado, el momento dipolar desaparece solo cuando se promedia en tiempos suficientemente largos. Sin embargo, momentos dipolares, fluctuando en escalas de tiempo más cortas puede polarizar los átomos vecinos. Este mecanismo conduce a

un potencial de interacción atractivo $V_{vdW} = -\sigma/r^6$ cuando la distancia se reduce.

Además, la repulsión de los átomos se establece debido al principio de exclusión de Pauli que puede ser descrito tentativamente por una dependencia de distancia $\propto r^{-12}$. La suma de estas contribuciones se llama potencial de Lennard-Jones, donde r es la distancia de separación entre dos átomos:

$$V_{LJ} = V_{Enlace} \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

Donde V_{Enlace} es la energía de enlace químico entre los átomos de la punta y de la superficie, σ es la distancia de equilibrio.

Si despreciamos primero la estructura atómica de la muestra, podemos reemplazar la suma por una integral y el número de átomos por volumen ρ_s . Un átomo a una distancia r por encima de la superficie de la muestra presenta un potencial atractivo

$$V_{atomo-muestra} = -\frac{\pi C \rho_s}{r^3},$$

Todos los átomos de la punta a la misma distancia contribuyen igualmente al potencial total. Así, integrando sobre la sección transversal $A(h)$ de la punta:

$$V_{ts} = -\frac{\pi C \rho_s \rho_t}{6} \int_0^H \frac{A(h)}{(x_0 + h)^3} dh,$$

donde h denota la altura total de la punta. La expresión en frente de la integral es llamada la constante de Hamaker. La función $A(h)$ es determinada por la geometría de la punta, por ejemplo $A \propto h$ para puntas parabólicas y $A \propto h^2$ para puntas cónicas

Esto conduce a una mayor dependencia de la distancia para puntas parabólicas en comparación con puntas cónicas o piramidales lo que implica que la dependencia de la distancia de la fuerza se determina por la forma de la punta [40].

3.4.2 Fuerzas de Contacto

Durante las mediciones de AFM en condiciones ambientales, el contacto entre la punta y la muestra es inevitable en prácticamente todos los tipos de medición. Incluso cuando el cantiléver está oscilando, la punta golpeará la superficie en el punto de inflexión más bajo. En esta situación, la punta es atraída hacia la muestra por las fuerzas mencionadas anteriormente.

La suposición más básica sería que, después del contacto, la punta experimenta una fuerza de repulsión lineal según la Ley de Hooke $F(z) = -k_{ts} \cdot z$, para $z < 0$ y $F = 0$, por otra parte, k_{ts} denota una constante de fuerza que representa la interfaz particular punta- muestra.

Teniendo en cuenta el tamaño del área de contacto que aumenta con el peso.

Un contacto microscópico puede ser representado por una esfera de radio R , presionada sobre un plano con la presencia de solo fuerzas elásticas. Los cálculos prolongados conducen a una relación entre la fuerza normal F , el radio del área de contacto a , y el movimiento de la punta δ normal a la superficie

$$a = \sqrt[3]{\frac{RF}{Y_{total}}},$$

$$\frac{1}{Y_{total}} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_s^2}{Y_s} + \frac{1 - \nu_t^2}{Y_t} \right),$$

El módulo de Young efectivo Y_{total} se obtiene a partir del módulo de Young y la relación de Poisson de la punta (tip) y la muestra (sample) [40].

La relación negativa entre la deformación lateral directa ϵ_x , ϵ_y y la deformación lateral directa ϵ_z en la dirección de la carga, es llamada la relación de Poisson, ν .

Fuerzas de Fricción

Si dos objetos macroscópicos se mueven uno con respecto al otro, bajo la influencia de una fuerza normal, la fuerza de fricción F_R es proporcional a la fuerza F_N , de acuerdo a la ley de Amonton, $F_R = \mu F_N$.

La fuerza de fricción es independiente del área de contacto macroscópico. Esta ley falla totalmente para contactos microscópicos.

Sorprendentemente, aquí la fuerza de fricción es proporcional al área de contacto. Los mecanismos exactos que rigen estas leyes empíricas y especialmente el modelado de la transición del régimen microscópico al régimen macroscópico todavía están bajo investigación en un campo llamado tribología. El aspecto más importante es que una superficie real nunca es un plano perfecto, consiste de una gran cantidad de asperezas.

Solo una pequeña fracción de la superficie está realmente en contacto. Cada contacto microscópico contribuye a la fricción de acuerdo con su área de contacto y un aumento de la carga aumentará principalmente el número de microcontactos y, por lo tanto, la fuerza de fricción macroscópica. La figura 3.5 muestra un modelo microscópico de dos superficies en contacto.

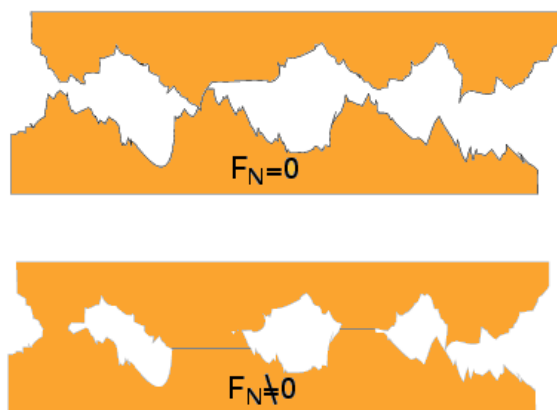


Figura 3.5. Modelo microscópico de dos superficies en contacto. {Tomado de www.nano-world.org.

3.4.3 Fuerzas Electrostáticas

La atracción electrostática entre la punta y la muestra se puede explicar mediante un modelo de condensador.

Consideremos un condensador de placa con capacitancia C . La energía electrostática de este condensador cargado con $Q = CU$ a un voltaje U es:

$$E = \frac{1}{2}CU^2,$$

Además de la geometría (área y forma de las placas), la capacitancia depende de la distancia z entre las placas: $C = C(z)$.

Si calculamos la derivada de E con respecto a z , obtenemos la fuerza que actúa entre las dos placas:

$$F_{el} = \frac{\partial E}{\partial z} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} U^2,$$

Una situación más complicada surge cuando se juntan materiales con diferentes funciones de trabajo. La función de trabajo Φ es la energía mínima necesaria para que un electrón escape y por lo tanto es igual a la diferencia de energía entre la energía de Fermi y el nivel vacío. Consideremos primero dos metales, eléctricamente neutrales y no conectados. En este caso, el nivel de energía común es el nivel de vacío. Dado que las funciones de trabajo serán diferentes en general, las energías de Fermi no son idénticas.

Solo si estos los materiales entran en contacto, los electrones se pueden mover hasta que los niveles de Fermi se alineen.

Ahora, los niveles de vacío sobre cada material se desplazan entre sí por la diferencia $\Delta\Phi$ de sus funciones de trabajo. $\Delta\Phi$ es denominada diferencia de potencial de contacto. El gradiente en el potencial electrostático del nivel de vacío no es más que un campo eléctrico $E \approx \Delta\Phi/d$ donde d denota la distancia entre las superficies de los dos materiales. Este campo es causado por la transferencia de electrones para lograr la alineación de la energía de Fermi y conduce a una interacción electrostática atractiva entre punta y muestra. Esta interacción puede ser eliminada aplicando un voltaje de

polarización $U = \Delta\Phi/e$. Por lo tanto, la ecuación anterior, queda expresada así:

$$F_{el} = \frac{\partial E}{\partial z} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (U - \Delta\Phi/e)^2,$$

El reto de una evaluación cuantitativa de la electrostática en un microscopio de fuerza de barrido surge del problema de encontrar la capacitancia correcta. Para dos lados metálicos con alta densidad de portadores de carga, las cargas están en muy buena aproximación ubicadas directamente en las superficies. Aquí, la geometría determina la capacitancia. En semiconductores, sin embargo, no hay suficientes portadores de carga presentes para detectar el campo eléctrico que luego también penetra en el bulk. Por lo tanto, surgen zonas de reducción y acumulación asociadas con los cambios de bandas de valencia y conducción que también se conocen a partir de uniones pn en diodos [40].

En los semiconductores, la densidad de portadores de carga es en primera aproximación la cantidad de dopantes por volumen. En general, una densidad de portadora de carga más alta aumenta la capacitancia. Por lo tanto, la microscopía de fuerza de barrido ofrece la posibilidad de identificar áreas de diferentes niveles de dopaje. Esto puede ser de gran interés en la industria de semiconductores.

3.4.4 Fuerzas de Corto Alcance

En las interacciones de corto alcance solo interviene el átomo más sobresaliente en la superficie de la muestra y el último átomo de la punta. Se puede aproximar este comportamiento a un potencial de Lennard-Jones,

$$U_{L-J} = -E_{enlace} \left(2 \frac{\sigma^6}{z^6} - \frac{\sigma^{12}}{z^{12}} \right),$$

En donde ($U_{L-J} \propto z^{-6}$) describe un término atractivo y ($U_{L-J} \propto z^{-12}$) un término repulsivo [41].

3.4.5 Fuerzas Capilares

En condiciones ambientales, la condensación capilar de agua ocurre inevitablemente entre dos superficies hidrofílicas y el menisco líquido formado causa una fuerza atractiva capilar entre las dos superficies sólidas. Muchas técnicas de nanolitografía como la oxidación local o las técnicas Dip-pen (DPN) se basan en la formación de dicho menisco, sin embargo, las fuerzas capilares resultantes, pueden ser significativamente perturbadoras para imágenes de topografía. Asumiendo que los ángulos de contacto, de la muestra y los materiales de la punta son iguales, se obtiene la fórmula más común o la aproximación estándar para las fuerzas capilares

$$F_c = 4\pi R \cos \theta ,$$

donde R es radio de punta y θ ángulo de contacto. Bajo estas suposiciones, la fuerza capilar es en realidad independiente de la humedad. Los resultados experimentales, sin embargo, muestran una fuerte dependencia de la humedad. Observación directa por microscopía electrónica de barrido ambiental reveló que los meniscos pueden alcanzar hasta 1200 nm de altura a altos niveles de humedad relativa (70% -99%). Estos valores son órdenes de magnitud más grandes que los predichos por aproximaciones teóricas usando geometrías de punta esférica [42].

Una descripción más precisa de la fuerza capilar en interacciones punta-superficie muestran que la adhesión de las fuerzas capilares puede exceder las típicas fuerzas de Van der Waals a 25% de humedad relativa. Esto muestra que la formación de un menisco líquido debe considerarse incluso en condiciones bastante secas, y que puede tener implicaciones importantes con respecto a la resolución de la imagen resultante. Pero, mientras la muestra resista el ambiente húmedo, las fuerzas capilares se pueden eliminar mediante imágenes en líquidos.

La magnitud de las fuerzas capilares depende de la forma de la punta. Las puntas romas experimentan fuerzas más grandes que las puntas afiladas. Para las mediciones eléctricas se aplican en la punta recubrimientos conductores de distintos materiales (Au, Pt, Cr, W, Mo, Ti, W₂C, etc.). Las puntas de las sondas AFM magnéticas están cubiertas con capas delgadas

de materiales ferromagnéticos, como Co, Fe, CoCr, FeCr, CoPt, entre otros [43].

3.5. Funcionamiento de un AFM

La parte más importante de un AFM es la punta, que debe ser extremadamente delgada. Aspectos estructurales como el radio de curvatura, la altura, ángulos de aberturas frontal y lateral de la punta, determinan el poder de resolución de las imágenes topográficas, sean verticales o laterales obtenidos por el microscopio.

La micropalanca (en inglés, cantilever) debe tener gran flexibilidad, es decir, con constante elástica relativamente baja (en el rango de 10^{-2} a 10^2 N / m). Además de flexible, no debe ser susceptible a las inestabilidades vibracionales durante el barrido de la muestra, debiendo tener una elevada frecuencia de resonancia, superior a 10 kHz [44].

Para detectar los movimientos del cantilever, se utiliza un sistema óptico en el que un láser sufre reflexión sobre el extremo del cantilever y es recogido en un fotodetector, el cual está segmentado en cuatro sectores (A, B, C y D), orientado perpendicularmente en la dirección del haz, de tal manera que cuando el cantilever se flexiona, el haz reflejado, se desplaza sobre el fotodetector.

A continuación, se muestra en la figura 3.6, como se determina la deflexión en las direcciones normal y lateral.

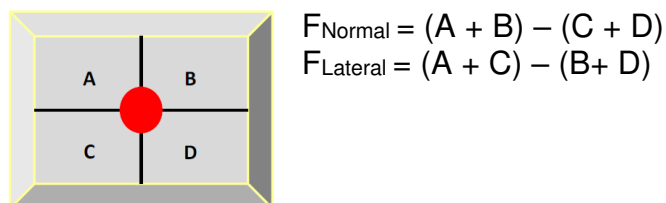


Figura 3.6. Deflexión en las direcciones normal y lateral del fotodetector.

El cantiléver es considerado como un oscilador armónico lineal su deformación se describe por la ley de Hooke. La figura 3.7 muestra la similitud entre un cantiléver y un resorte,

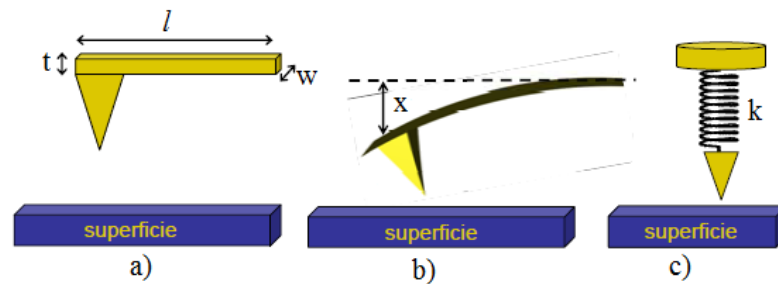


Figura 3.7. Esquema de la similitud entre el cantilever y un resorte elástico.

La muestra se coloca sobre un sistema piezoeléctrico tubular con el cual se podrá medir en las direcciones X, Y y Z.

Los piezoeléctricos utilizados actualmente, se mueven en escala atómica. Se componen de materiales cerámicos y presentan un formato tubular. Por ser compactos y simétricos permiten la exploración de amplias áreas, las paredes del piezoeléctrico cerámico son polarizadas radialmente y revestidas internamente y externamente con electrodos, el electrodo de la cara interna es continuo y el de la cara externa se divide en cuatro partes. Con la aplicación de una diferencia de potencial en el electrodo interno y en todos los demás, el tubo podrá contraerse o expandirse en la dirección z. El movimiento del cantilever se puede calcular a partir de la diferencia en la intensidad de la luz en el fotodetector [45].

El movimiento a lo largo del plano XY se determina debido a los voltajes aplicados al piezoeléctrico en los ejes X e Y, con lo cual también se selecciona el área de escaneo de la muestra colocada sobre él, la figura 3.8 muestra los componentes del AFM.

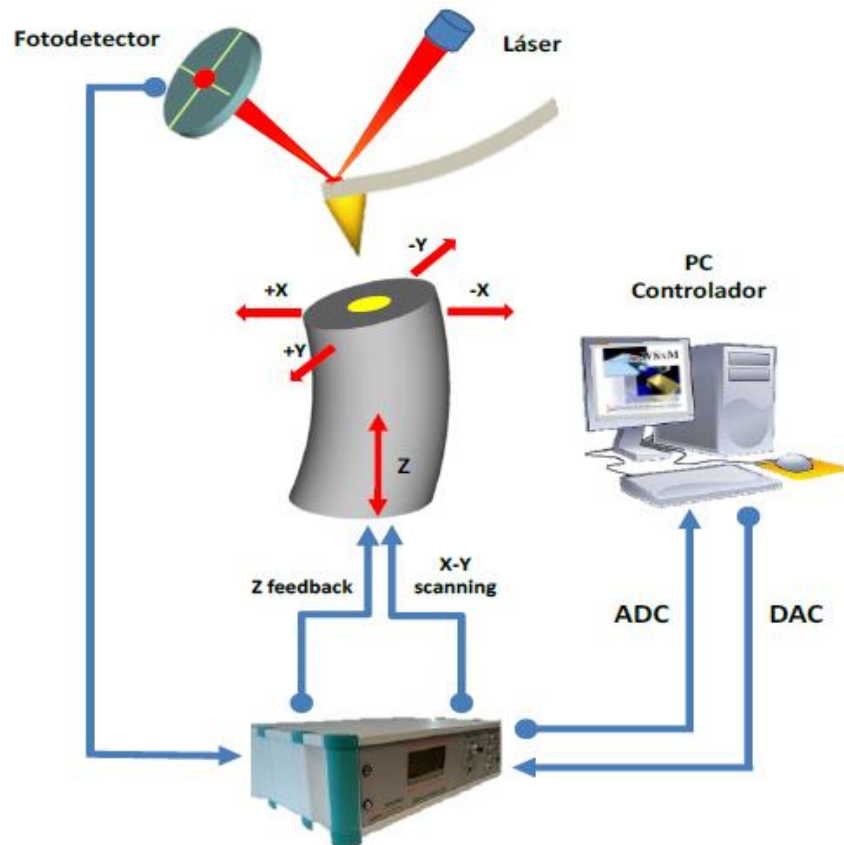


Figura 3.8. Componentes del microscopio de Fuerza Atómica.

3.6. Modos de Operación

Los distintos modos de operación utilizados en AFM se describen a continuación.

3.6.1. MODO CONTACTO

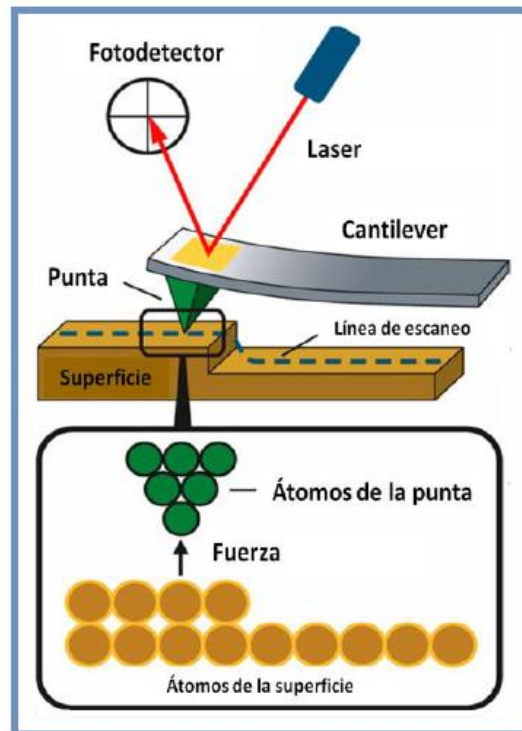
En este modo de operación se utiliza un cantilever con constante de resorte, en el rango de 0,02 a 2 N / m. La imagen se obtiene con la punta tocando suavemente la muestra. Durante esta exploración el sistema de control monitorea el haz de láser reflejado por el cantilever manteniendo constante la fuerza ejercida por el cantilever sobre la muestra, donde las fuerzas

repulsivas, tienden a separar la punta provocando una deflexión del cantiléver. En este punto, también existen otros dos tipos de fuerzas que mantienen la punta en contacto con la muestra, la fuerza de adhesión y la fuerza que ejerce el propio cantiléver sobre la muestra.

La fuerza ejercida por el propio cantiléver es como la de un resorte comprimido, y depende de la desviación del cantiléver y su constante elástica.

A medida que se realiza el barrido en la muestra, el AFM detecta la deflexión en el cantiléver debido a las fuerzas de interacción [41].

En modo contacto existen todavía dos diferentes opciones de trabajo: fuerza constante y altura constante. En este trabajo se utilizó el modo de fuerza constante. En fuerza constante, la desviación del cantiléver durante el barrido de la superficie es utilizada por el circuito de retroalimentación para controlar el movimiento en el eje Z del escaner piezoeléctrico, adaptándolo a las variaciones de la topografía de la muestra. El movimiento en Z del escaner piezoeléctrico es proporcional a la topografía de la muestra. La velocidad de rastreo es lenta debido al tiempo de respuesta del circuito de retroalimentación. La figura 3.9 muestra el esquema del funcionamiento del microscopio de Fuerza Atómica.



La figura 3.9. Esquema del funcionamiento del microscopio de Fuerza Atómica.

En distancia constante, en Z, el escaner piezoeléctrico se mantiene a una distancia constante de la muestra debido a que el control de retroalimentación está desconectado. En este caso, la desviación del cantiléver es proporcional a la interacción de las fuerzas durante el barrido. La figura 3.10 muestra estos dos modos de operación.

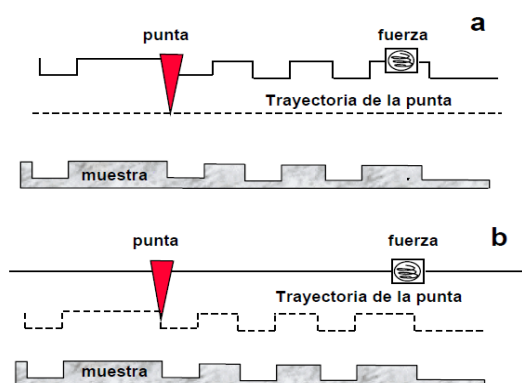


Figura 3.10. Comparación entre los modos de operación de (a) altura constante y (b) fuerza constante.

3.6.2. Modo de No Contacto

No existe contacto entre la punta y la muestra, las fuerzas entre ambas son predominantemente atractivas. La fuerza que ejerce la punta sobre la muestra es muy débil, evitando así un rápido deterioro de la muestra o de la punta.

La variable de trabajo es la amplitud de oscilación del cantiléver, se mantiene constante mediante un circuito de realimentación [46]. Este es puesto en vibración con frecuencia próxima a la de resonancia y, en el punto más bajo, la fuerza es medida. Las fuerzas de Van der Waals, hacen variar la frecuencia de vibración del cantilever, que sirve como señal de retroalimentación para el ajuste de la distancia punta-muestra. Las variaciones se almacenan como datos para la generación de la imagen. Los cantilevers utilizados son rígidos, con una frecuencia de resonancia entre los 100 kHz y 400 kHz y una constante elástica alrededor de 40 N/m [39].

Las imágenes se generan gracias al movimiento vibratorio del cantilever que, con ayuda del elemento piezoeléctrico, que vibra con una frecuencia ω_d , muy cerca de la frecuencia de resonancia ω_0 , esta oscilación del cantilever se describe como la de un oscilador forzado, que tiene el movimiento representado por la ecuación:

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \left(\frac{m \omega_0}{Q} \right) \frac{dz}{dt} + m \omega_0^2 z = F_0 \cos(\omega_0 t),$$

donde la solución estacionaria es:

$$z(t) = A_0 \cos(\omega_d t + \varphi),$$

donde A_0 es amplitud de la oscilación a la frecuencia ω_d y φ es la diferencia de fase entre la respuesta del sistema y la excitación a la que está sujeto y tiene sus respectivas soluciones:

$$A_0 = \frac{F_0/m}{\sqrt{Q(\omega_0^2 - \omega_d^2) + \left(\frac{\omega_0 \omega_d}{Q}\right)^2}},$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{\omega_0 \omega_d}{Q(\omega_0^2 - \omega_d^2)} \right),$$

donde Q es el factor de calidad del cantilever que depende del medio en cual está operando, y se puede observar que cuando se tiene un sistema resonante $\omega_0 = \omega_d$ se obtiene la amplitud máxima.

La figura 3,11 muestra el esquema del funcionamiento en este modo de operación. Para detectar las variaciones de frecuencia en el modo de no contacto se utilizan dos métodos. Uno de ellos mide las variaciones de amplitud (o fase) resultantes de las variaciones de frecuencia (modelado de la amplitud) y el otro mide directamente las variaciones de frecuencia (modelado de la frecuencia) [47].

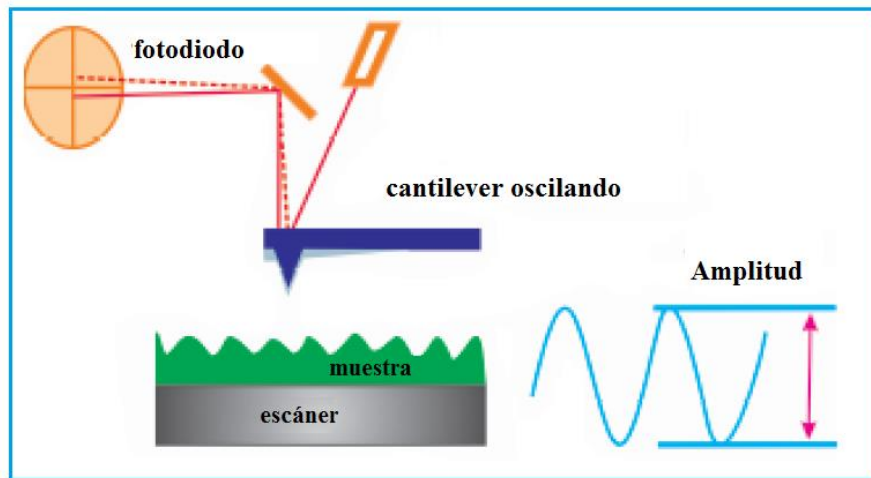


Figura 3.11. Representación esquemática del modo no contacto. Fuente [47].

En el modo de no contacto, la fuerza está en torno a los 10^{-12} N (frente a 10^{-7} - 10^{-6} N en el modo de contacto), por lo que su uso es especialmente adecuado para el estudio de muestras elásticas o blandas [48].

3.6.3. Modo Tapping o Intermitente.

El modo Tapping de operación es una técnica importante de AFM se desarrolló para superar algunas de las limitaciones de los modos de contacto. El modo de contacto intermitente elimina los daños que se producen en la muestra, provenientes de las fuerzas laterales (fricción o arrastre) entre la punta y la muestra. El cantilever oscila casi en su frecuencia de resonancia.

La amplitud de oscilación de la sonda es mantenida constante por el sistema de realimentación y monitoreada por el fotodetector. Durante la exploración, la punta oscila sobre la superficie llegando a tocarla sutilmente, sin sufrir una acción significativa de fuerzas capilares. Si la fuerza de interacción aumenta, la amplitud de oscilación disminuye (Figura 3.12) y en la figura 3.13 se observa una comparación entre el modo contacto y el intermitente de una muestra blanda.

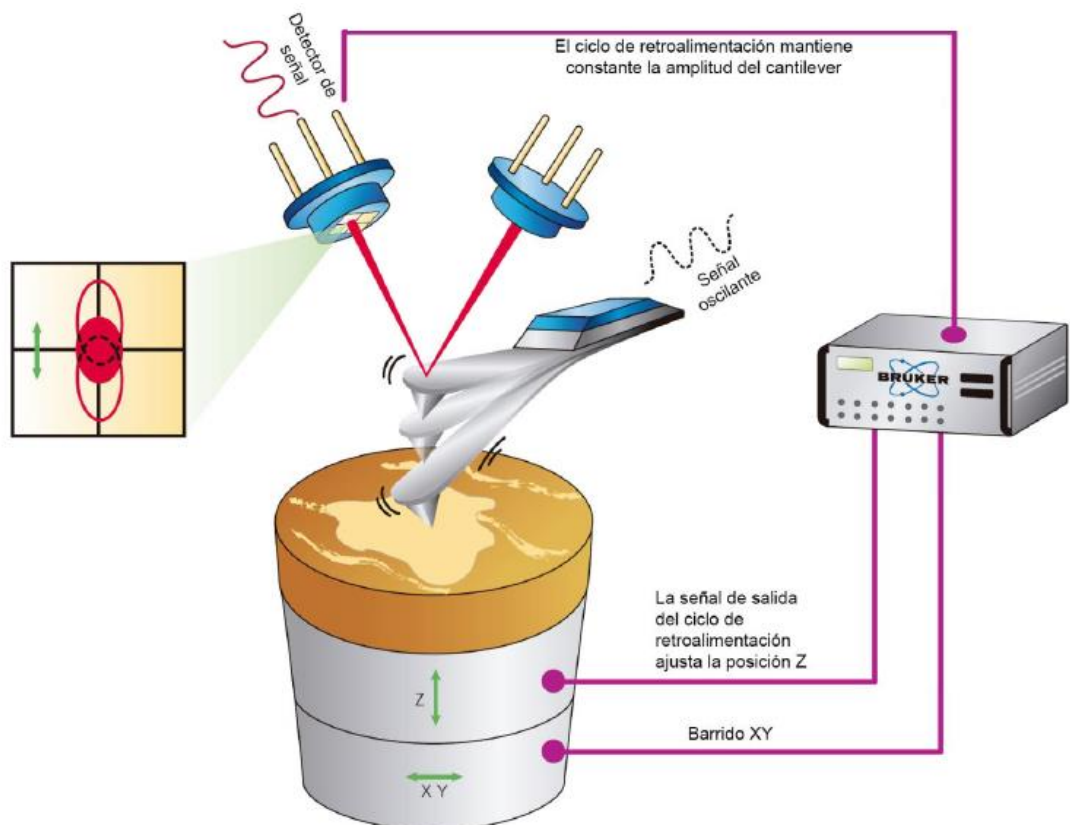


Figura 3.12. AFM en modo intermitente (Tapping)

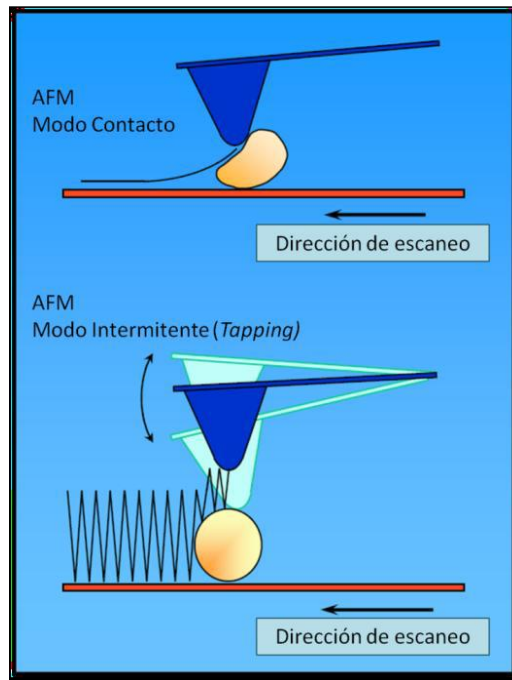


Figura 3.13. AFM en modo contacto y AFM en modo intermitente (Tapping) de una muestra esférica blanda.

3.7. Imagen de Fase

La imagen de fase es un modo secundario del modo Tapping. A menudo proporciona un contraste de imagen causado por diferencias en la adherencia de la superficie y la viscoelasticidad. Sin embargo, el análisis cuantitativo para la obtención de imágenes de fase es muy difícil, ya que está relacionado con el punto de ajuste de amplitud, la frecuencia de toma, etc., por lo que generalmente se usa solo para el análisis cualitativo de las propiedades mecánicas de la superficie. La figura 3.14 nos muestra cómo se produce la imagen de fase.

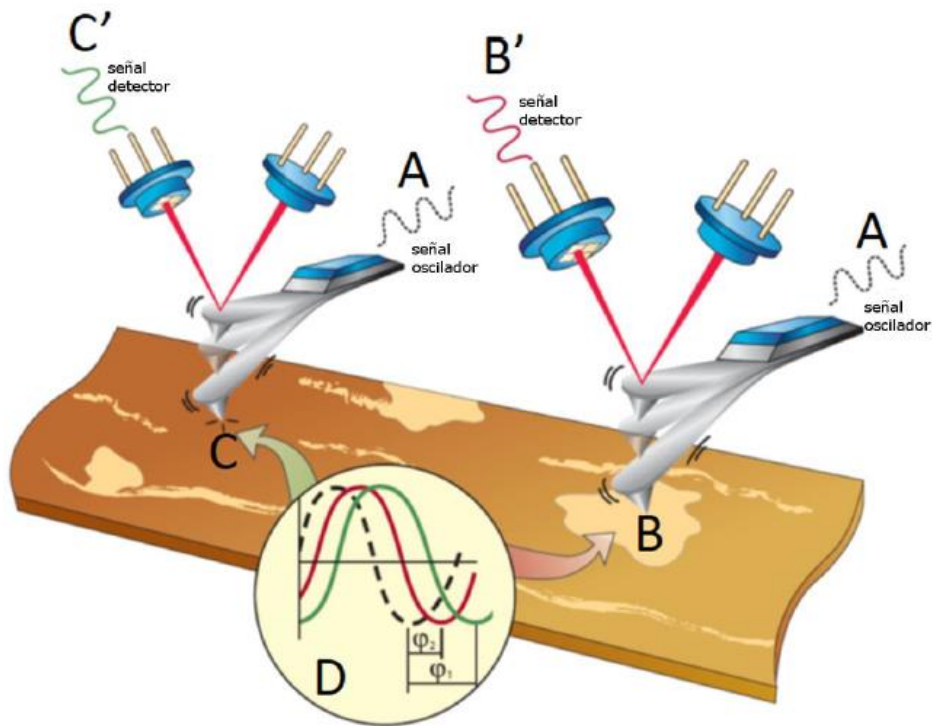


Figura 3.14. Esquema de cómo se produce la imagen de fase.

En la imagen de arriba, la señal del oscilador, punto A, hace vibrar al cantiléver a cierta frecuencia, al acercar el cantiléver a la muestra, punto B, se registra una señal B', luego se repite el procedimiento en otro punto de la muestra.

Como consecuencia se obtiene una señal senoidal, que en la gráfica se muestra como una línea discontinua, la cual es la que hace vibrar al cantiléver y dos señales que se han desplazado como consecuencia de la interacción de la punta con dos puntos distintos de la muestra, las cuales se observan como líneas roja y verde en el gráfico, este desplazamiento se conoce como señal de fase.

Las imágenes de fase pueden proporcionar información sobre variaciones en la composición, adhesión, fricción, viscoelasticidad y otras propiedades, incluidas las propiedades eléctricas y magnéticas. La señal de fase es sensible a las interacciones entre la punta y la muestra de corto y largo alcance. Las interacciones de corto alcance incluyen fuerzas adhesivas y fuerzas de fricción; Las interacciones de largo alcance incluyen campos eléctricos y campos magnéticos. Las aplicaciones de las imágenes de fase

incluyen la ubicación de contaminantes, el mapeo de diferentes componentes en materiales compuestos y la diferenciación de regiones de alta y baja adherencia o dureza de la superficie, así como regiones de diferentes propiedades eléctricas o magnéticas

La fase es monitoreada mientras se toma la imagen topográfica, de modo que las imágenes de topografía y fase (propiedades del material) se pueden obtener simultáneamente.

3.8. AFM Conductivo

El AFM conductivo (C-AFM) mapea la topografía y monitorea la corriente que fluye entre la punta y la muestra. La configuración es muy similar a un STM, pero mientras STM usa la corriente túnel para la retroalimentación de la topografía, aquí la punta escanea en modo de contacto. La corriente revela información sobre la conductividad de la muestra, y permite una gran variedad aplicaciones de caracterización de materiales, incluida la localización de defectos en circuitos integrados, o la caracterización de conductividades de nuevos materiales tales como nanotubos de carbono [49].

En general, esta técnica permite medir una de las variables en la ecuación de Ohm ($V = IR$) cuando una corriente pasa a través de una punta y una muestra en un microscopio de fuerza atómica, donde V es el voltaje aplicado en la muestra, I es la corriente que pasa a través de la muestra y la punta y R es la resistencia del circuito entero.

El principal atractivo de C-AFM es la posibilidad de acceder a la información de la conductividad local a nanoescala y, al mismo tiempo, permite explorar áreas significativamente grandes de la superficie de la muestra durante el proceso de barrido, lo cual ha resultado una excelente técnica para el estudio de corriente de fuga bajo polarización inversa en dispositivos electrónicos basados en GaN [50].

Además tiene una vasta variedad de aplicaciones, incluida la caracterización de los materiales semiconductores, como dispositivos de nanotubos de carbono multicapa (MWCNT), que mediante esta técnica se determinó el efecto de la oxidación en los contactos de titanio, en el transporte electrónico [51], así como dieléctricos, nanopartículas, hilo cuántico, nanocristales e incluso en células vivas. Al mismo tiempo, esta técnica ha sido ampliamente aplicada en el estudio de heterouniones, y de defectos, cálculo de barrera Schottky, estudio de rigidez dieléctrica en películas de SiO₂ [52].

El Microscopio de fuerza atómica conductivo (CAFM) fue inventado en 1993 por M. Murrell y coautores en la Universidad de Cambridge [53].

La estructura de un CAFM (ver Figura 3.15) es muy similar a la del AFM con solo tres diferencias principales:

(i) la punta debe ser conductora, (ii) se necesita una fuente de voltaje para aplicar una diferencia de potencial entre la punta y el portamuestras, y (iii) se utiliza un preamplificador para convertir la señal de corriente (analógica) en Voltajes (digitales) que la computadora puede leer [50].

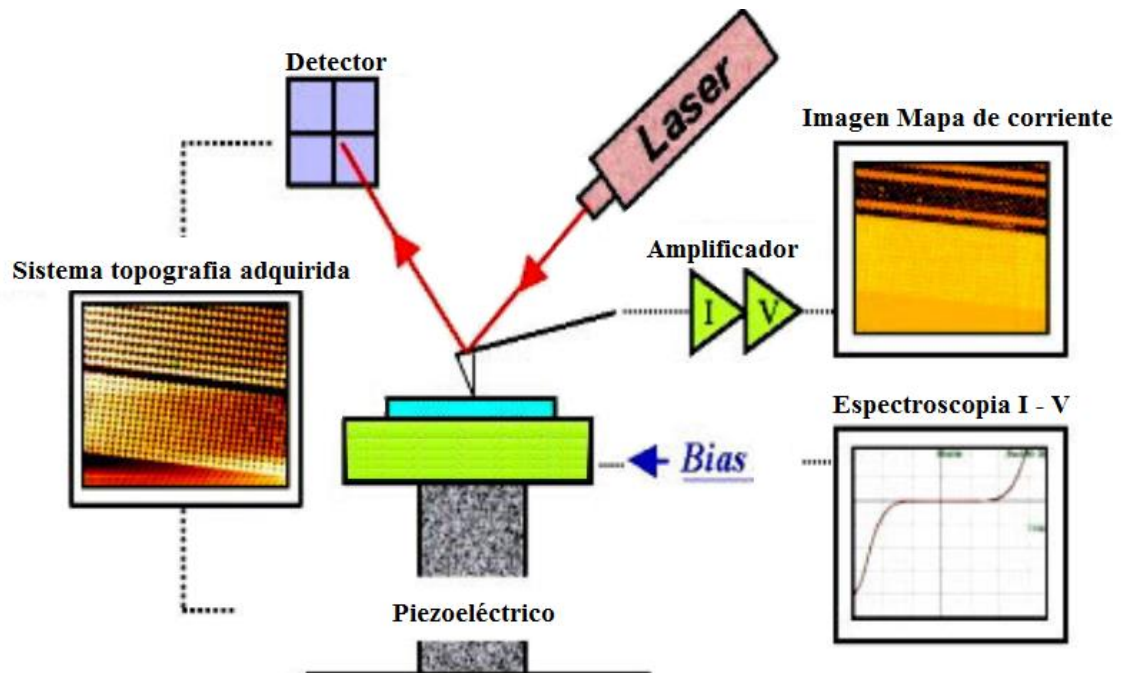


Figura 3.15. Operación del microscopio de Fuerza Atómica conductivo.

La muestra generalmente se fija en el portamuestra utilizando una cinta o pasta conductiva. Usando esta configuración, cuando una diferencia de potencial se impone entre la punta y la muestra se genera un campo eléctrico, que da como resultado una corriente neta que fluye desde la punta a la muestra o viceversa. En consecuencia, las propiedades eléctricas locales de las muestras se pueden controlar a una resolución nanométrica muy alta. Las corrientes recogidas por el CAFM obedecen la ecuación

$$I = J \cdot A_{\text{eff}},$$

en el que I es la corriente total que fluye a través de la punta / muestra a través del cual los electrones pueden fluir, J es la densidad de corriente, y A_{eff} es el área de emisión efectiva.

El valor de J depende principalmente de la conductividad del sistema de punta - muestra y el voltaje aplicado entre ellos, y se ve muy afectado por las inhomogeneidades intrínsecas de las muestras, como fluctuaciones de espesor, defectos locales y dopaje [54].

Los aspectos del CAFM que son más atractivos para las mediciones de transporte electrónico en nanoescala son: 1) la capacidad de adquisición de imágenes de la muestra con alta resolución, (2) la capacidad de medir IV (corriente -tensión) en muestras resistivas o rodeadas por regiones de aislamiento, y 3) la posibilidad de aplicación, de la fuerza durante una medida de I-V.

El intervalo de intensidades que se puede medir es de 2 pA y 1 μ A. [21].

La vida útil de puntas conductoras para experimentos CAFM es mucho más corta que en cualquier otro modo del AFM, principalmente debido a la pérdida de la masa de la punta durante el barrido. Para resolver este problema, nuevas puntas de silicona recubiertas con materiales duros (por ejemplo, diamante dopado con fósforo y grafeno). Al elegir el tipo de punta con el que se trabajara se debe tener en cuenta la rigidez, la rugosidad y la conductividad de la muestra [54].

CAPÍTULO IV

Metodología Experimental

Los datos que se presentan en este trabajo fueron obtenidos en el Laboratorio de Microscopia de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la supervisión del grupo de investigación de Física de Nanomateriales Electrónicos.

La muestra utilizada en este estudio ha sido un semiconductor de Antimoniuro de Galio (GaSb) dopado con vanadio (V), fue crecida por la técnica Bridgman vertical a partir de solución líquida. Este método consiste en mantener una zona caliente por encima del punto de fusión del material y otra zona más fría, creándose entre ellas un gradiente de temperatura.

Los crisoles en el interior de los cuales se ha realizado el crecimiento constan básicamente de ampollas de cuarzo selladas al vacío a 10^{-6} Torr. Esta técnica no induce una orientación preferencial a lo largo del eje de crecimiento.

El dopado se realizó agregando los metales respectivos a la masa fundida a nivel de 10^{17} átomos. cm^{-3} . Durante el crecimiento surge un gradiente de la concentración de dopante a lo largo del cristal. La muestra fue obtenida en el Laboratorio de Crecimiento de Cristales de la Universidad Autónoma de

Madrid por el Dr. Dutta. Tras el crecimiento el semiconductor presenta un aspecto de lingote cilíndrico de 12 milímetros de diámetro y cerca de 10 mm de longitud.

Estudios realizados con el microscopio electrónico de barrido (SEM) muestran que, en el extremo del lingote rico en dopante, los precipitados se observan fácilmente [55].

Los discos se cortaron perpendicularmente al eje de crecimiento en un lugar cercano al extremo rico en precipitados del lingote de GaSb dopado con Vanadio.

El análisis de la muestra fue realizado con un Microscopio de Fuerza Atómica de la empresa Nanotec Electrónica S.L Madrid, controlado mediante una unidad de alto voltaje, cuyo rango máximo de barrido es $15 \times 15 \mu\text{m}^2$. El láser utilizado es un láser de fibra (Schäfter + Kirchhoff, Alemania) cuya longitud de onda de emisión es de 633 nm.

Se utilizó el programa WSxM [56], el cual permite controlar los parámetros relacionados con la adquisición de las imágenes en tiempo real, así como la visualización de la imagen también en tiempo real.

Para la localización de las zonas de precipitados hemos utilizado un microscopio óptico acoplado al AFM.

El sistema de microscopio óptico también de Nanotec Electrónica, además brinda la posibilidad de monitorear fácilmente la posición del cantilever sobre la muestra. La combinación de lentes con tecnología CCD permitió observar el movimiento del cantilever sobre la muestra en tiempo real en la pantalla de la computadora simultáneamente con la imagen adquirida.

La figura 4.1 muestra el equipo utilizado en este trabajo.

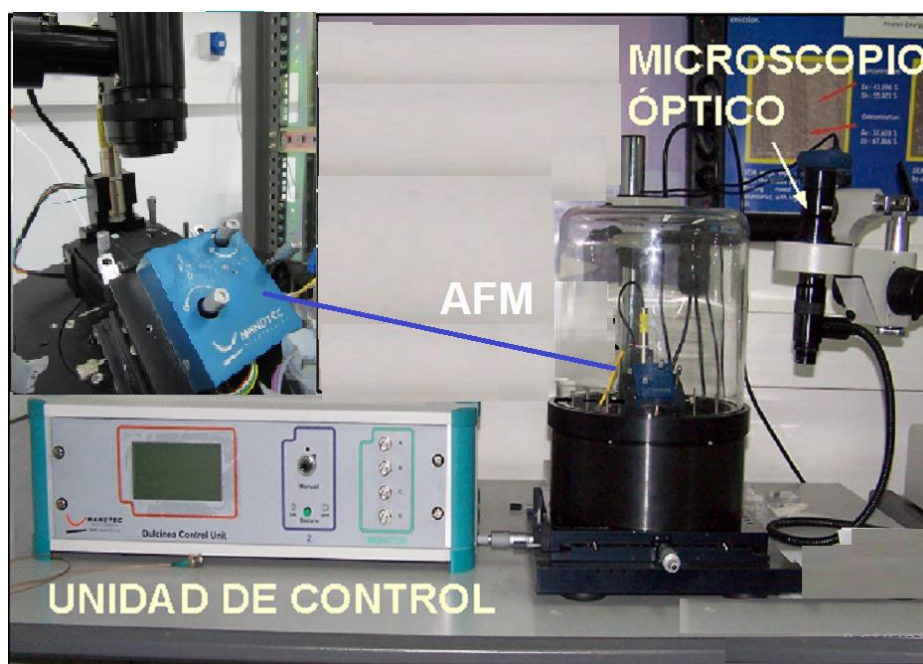


Figura 4.1. Equipo utilizado en este trabajo.

Antes de realizar las medidas con el AFM se procedió a la limpieza de la muestra para eliminar cualquier posible existencia de óxido en la superficie. En primer lugar, se sumergió la muestra en acetona, para eliminar cualquier residuo orgánico, posteriormente se sumergió en HCl para eliminar la posible capa de óxido, durante un tiempo aproximado de 3 minutos. Una vez realizado este ataque selectivo se sumergió la muestra en H₂O destilada para detener este ataque y procedimos a secarla en flujo de N₂ seco para eliminar finalmente cualquier residuo de agua antes de realizar la caracterización.

Para la obtención de las imágenes con el Microscopio de fuerza atómica (AFM) se trabajó en el modo Tapping y en modo contacto.

En el modo tapping se utilizaron cantilevers de silicio recubierto con oro con una frecuencia de resonancia 275 kHz y constante elástica del cantilever de $k = 0,2 \text{ N/m}$, diseñados especialmente para trabajar en este modo de operación. Utilizamos este tipo de puntas para conseguir curvas características de corriente vs voltaje de manera estática de los precipitados

y de regiones libres de ellos. Además, obtuvimos imágenes de la topografía y de fase de la muestra, para localizar la existencia de precipitados o inclusiones de tamaño micrométrico, es decir de microprecipitados de dopante.

Posteriormente se pasó a trabajar en modo contacto, utilizando una punta de SiN recubierta con Cr/Pt de frecuencia de resonancia 13 kHz y constante elástica $k = 0,2 \text{ N/m}$. Hemos obtenido imágenes de la topografía de la muestra, curvas características corriente-voltaje (I-V) en determinadas regiones y el mapa de la corriente en 2-dimensiones aplicando un voltaje constante entre la punta y la superficie de la muestra. En la figura 4.2 se muestra uno de los cantilevers utilizados en este trabajo.

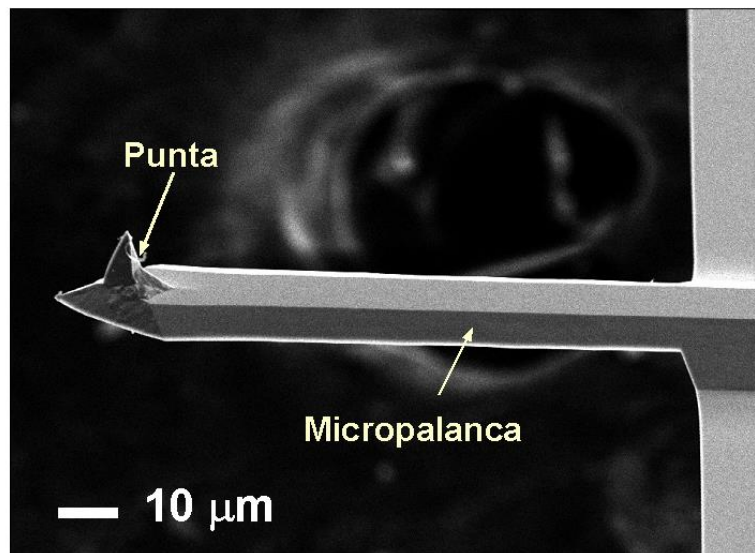


Figura 4.2. Imagen obtenida con un SEM de uno de los cantilevers utilizados en este trabajo.

CAPÍTULO V

Resultados y discusión

5.1. Localización de los Precipitados

En primer lugar, se procedió a localizar las zonas de precipitados (del orden de micras) mediante un microscopio óptico acoplado al AFM, el cual además es útil al momento de situar y aproximar la punta a una de estas inclusiones, así como para alinear el haz.

En la imagen obtenida por microscopía óptica figura 5.1, se observa que en la superficie de esta muestra aparecen precipitados con un tamaño que oscila entre las 20 y 30 micras de longitud por unas 5 micras aproximadamente de ancho.

Estudios realizados por Hidalgo et al. [55], mediante Catodoluminiscencia mostraron una baja eficiencia de incorporación de V en GaSb, en donde las imágenes presentaron claramente las inclusiones de Vanadio en el cristal, además el resultado que obtuvieron, del microanálisis por rayos X de esas regiones mostraron que estas inclusiones son áreas ricas en vanadio y, en menor medida, ricas en antimonio, lo que indica que corresponden a precipitados con vanadio como componente principal.

La tabla 5.1 consigna los datos obtenidos mediante el análisis de rayos X, los cuales revelan un porcentaje atómico de los diferentes elementos en los microprecipitados y en la matriz [55],

TABLA 5.1

Elemento	Microprecipitado	Matriz
Galio	24 %	48%
Antimonio	51%	51,78%
Vanadio	24%	

Estos resultados nos demuestran que se ha sobrepasado el límite de solubilidad del Vanadio en el Antimoniuro de Galio, por lo cual se han formado estos microprecipitados.

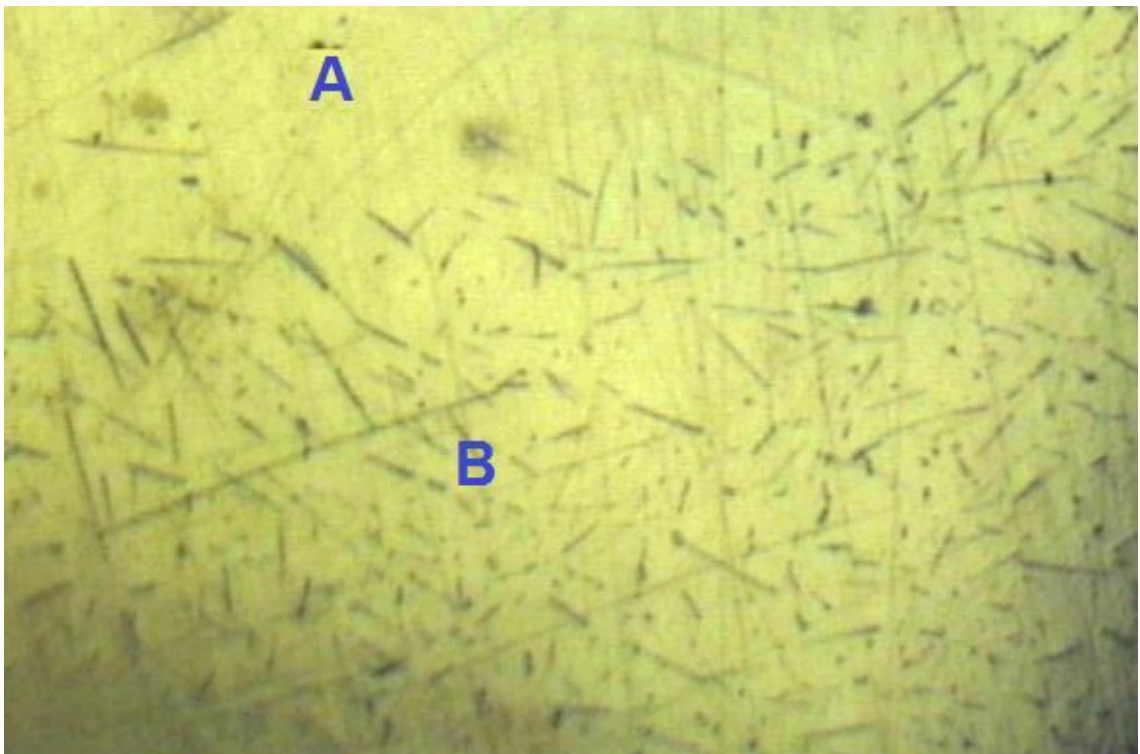


Fig.5.1. Imagen obtenida con un microscopio óptico, donde la región superior (zona A) está libre de precipitados y en la zona B, se observa precipitados en la muestra GaSb:V.

5.2. Obtención de las curvas I vs V de los Precipitados

Una vez localizada una región de precipitados, la cual se muestra en la Figura 5.2, se situó el cantilever con la ayuda del microscopio óptico, para obtener las curvas I vs V de manera puntual.

Con lo cual se determinará las propiedades electrónicas de estos precipitados. Utilizamos para ello la punta de silicio recubierta con oro ya que inicialmente trabajaremos en modo tapping.

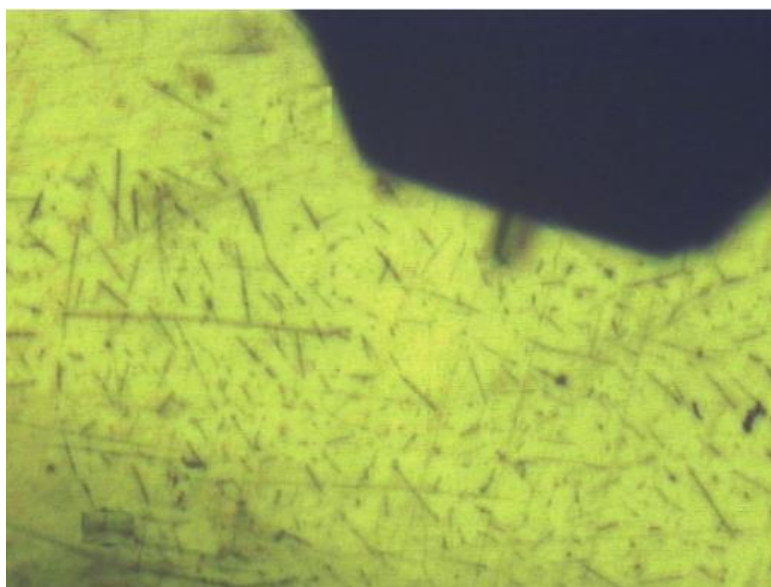


Fig.5.2. La imagen muestra la zona B de la figura 5.1, en donde se encuentra la zona de precipitados donde se situó el cantilever para obtener las curvas I vs V de manera puntual.

Como se observa en la imagen, situamos el cantilever sobre uno de los precipitados. Posteriormente, procedimos a aproximar el cantilever hasta que la punta hiciese contacto con la muestra, y así obtener la curva I vs V, la cual se muestra en la Figura 5.3.

Indicaremos que esta curva es el resultado del promedio de varias curvas adquiridas sobre la misma zona.

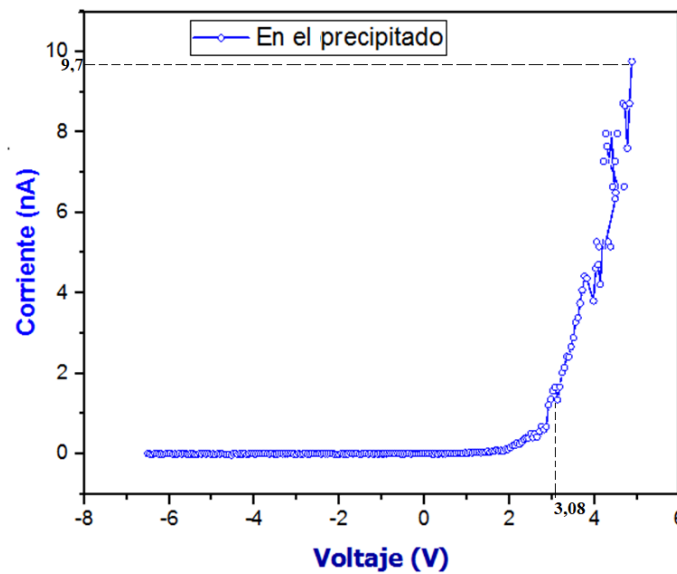


Fig.5.3. Curva característica I vs V en la zona de precipitados de la muestra GaSb: V.

5.3. Obtención de las curvas I vs V en regiones libres de Precipitados

Del mismo modo que en el caso anterior, con la ayuda del microscopio óptico situamos el cantilever sobre regiones libres de estos precipitados, la cual se observa en la Figura 5.4.

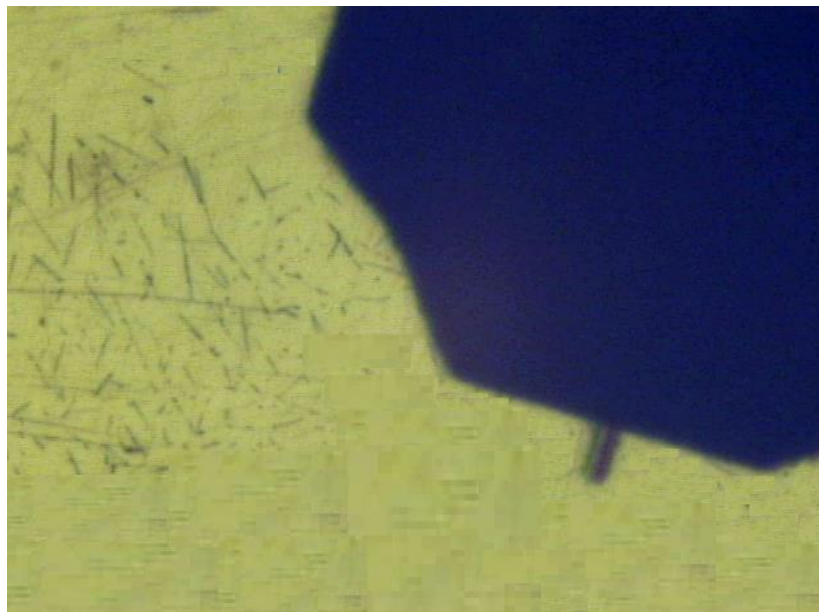


Fig. 5.4. La imagen muestra la zona A de la figura 5.1, en donde se encuentra la región libre de precipitados en la muestra GaSb:V.

Aproximamos el cantilever hasta que la punta hiciese contacto con la muestra, hallamos la curva característica I vs V, la cual se observa en la figura 5.5, con lo cual se estudiará la existencia de variaciones en las propiedades electrónicas en ambas regiones.

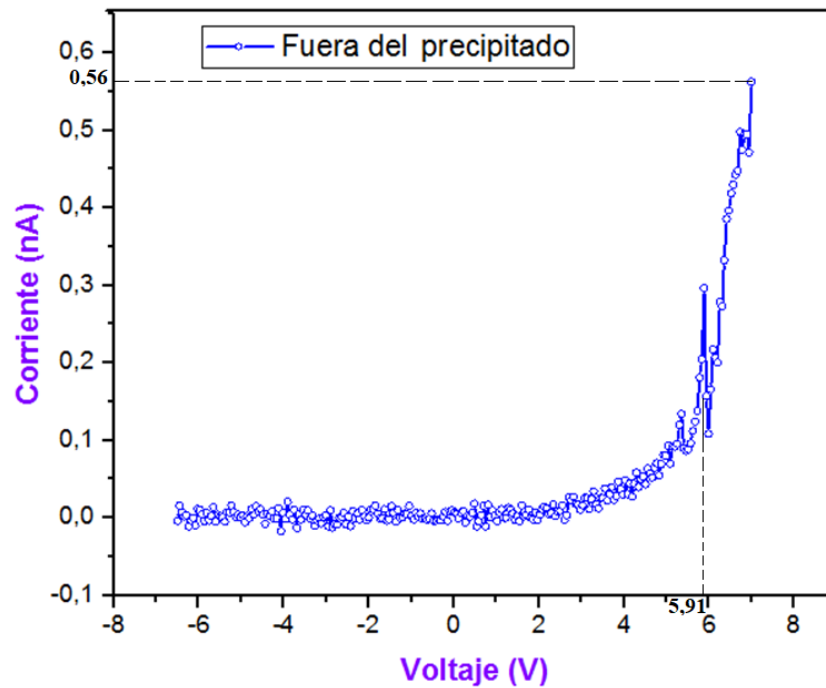


Fig. 5.5. Curva I vs V obtenida en una región libre de precipitados.

Las curvas I vs V halladas nos muestran diferencias en la conductividad entre precipitados y matriz. Según el análisis de las gráficas de las figuras 5.3 y 5.5, en las regiones libres se observa un aumento de la conductividad a partir de $V = 5,91$ voltios, y en los precipitados este voltaje es tan sólo de 3,08 voltios.

A lo largo de todo este trabajo hemos considerado que el aumento de la conductividad comienza cuando la corriente sobrepasa los 0,1 nA aproximadamente, ya que éste es el valor estimado del ruido que presenta la electrónica del sistema utilizado en este trabajo.

5.4. Imágenes de la topografía de la muestra GaSb:V

La gran cantidad de imágenes obtenidas de la topografía de la muestra Antimoniuro de Galio dopado con Vanadio hace que un análisis pormenorizado de todas las imágenes no sea viable en esta tesis. Sin embargo, hemos considerado oportuno el mostrar algunas de las imágenes obtenidas mediante AFM.

Con el fin de observar detalladamente la morfología de la muestra, se han registrado imágenes sobre áreas desde $11,0\ \mu\text{m} \times 11,0\ \mu\text{m}$ hasta $600,0\ \text{nm} \times 600,0\ \text{nm}$.

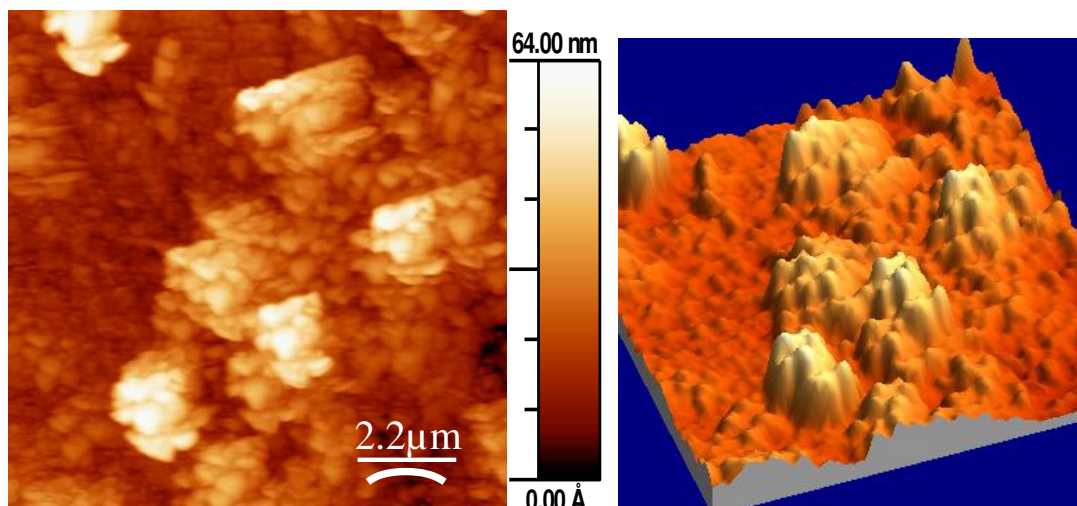


Figura 5.6. Imagen de topografía de $11,0\ \mu\text{m} \times 11,0\ \mu\text{m}$ de una región de la muestra de GaSb:V, junto a su correspondiente imagen tridimensional.

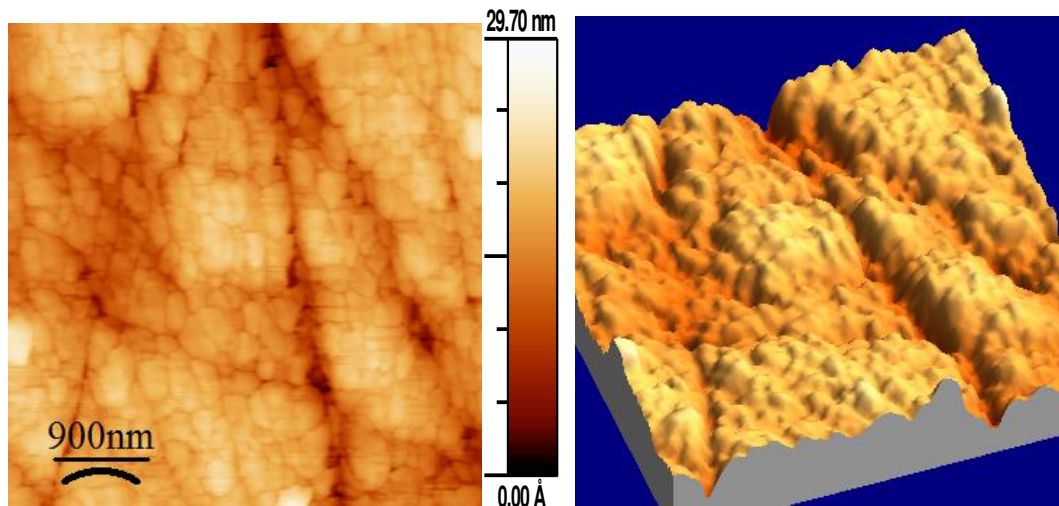


Figura 5.7. Imagen de topografía de $4,5\ \mu\text{m} \times 4,5\ \mu\text{m}$ de una región de la muestra de GaSb:V, junto a su correspondiente imagen tridimensional.

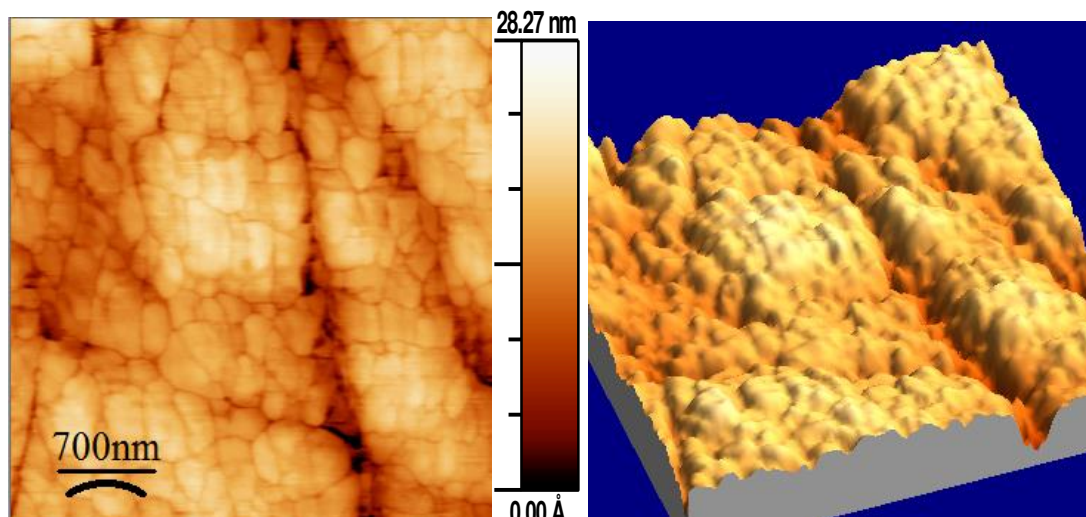


Figura 5.8. Imagen de topografía de $3,5\ \mu\text{m} \times 3,5\ \mu\text{m}$ de una región de la muestra de GaSb:V, junto a su correspondiente imagen tridimensional.

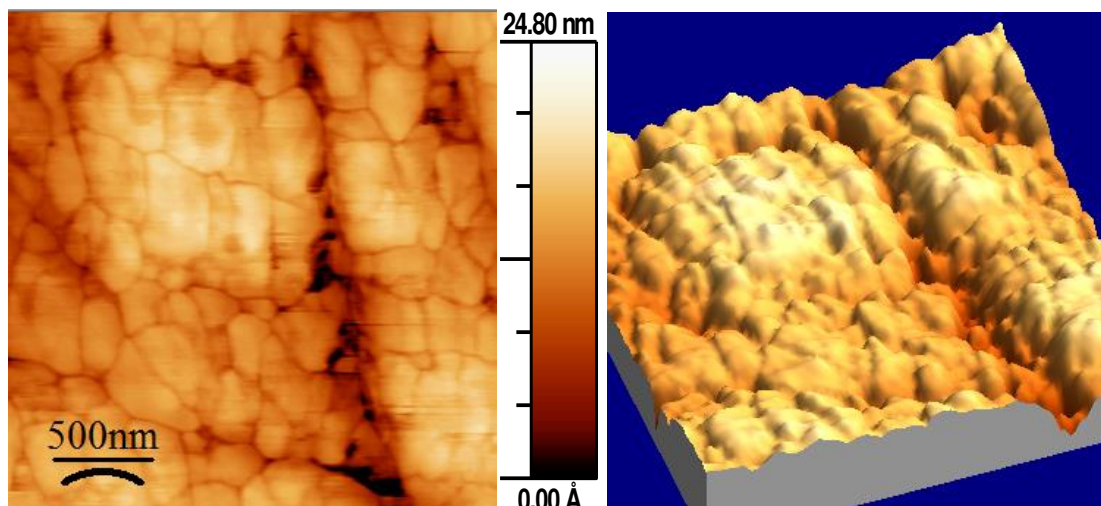


Figura 5.9. Imagen de topografía de $2,5\ \mu\text{m} \times 2,5\ \mu\text{m}$ de una región de la muestra de GaSb:V, junto a su correspondiente imagen tridimensional.

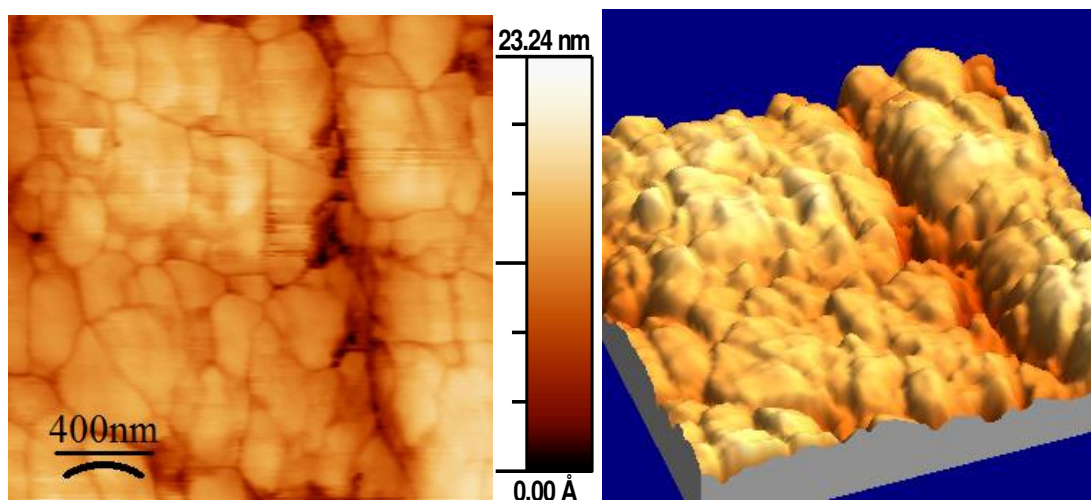


Figura 5.10. Imagen de topografía de $2,0\ \mu\text{m} \times 2,0\ \mu\text{m}$ de una región de la muestra de GaSb:V, junto a su correspondiente imagen tridimensional.

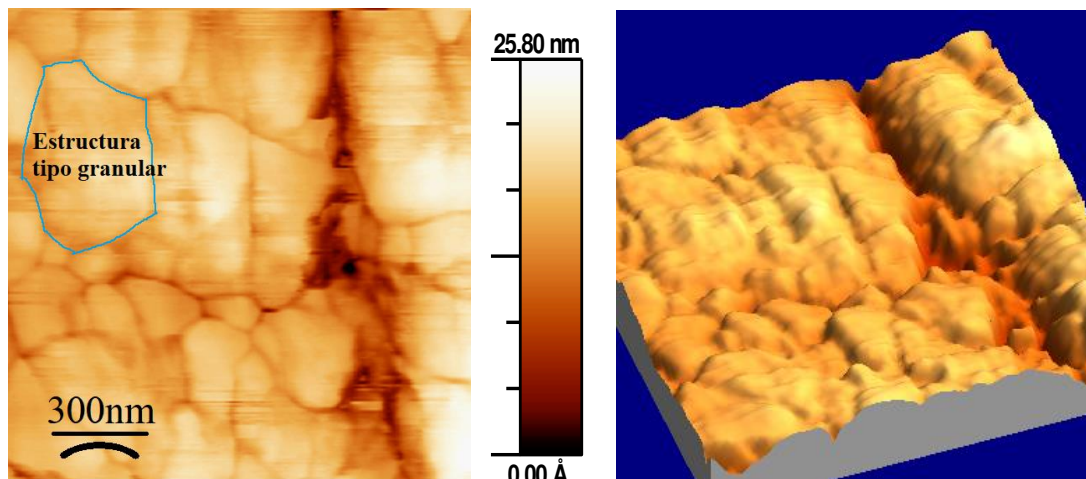


Figura 5.11. Imagen de topografía de $1,5\ \mu\text{m} \times 1,5\ \mu\text{m}$ de una región de la muestra de GaSb:V, junto a su correspondiente imagen tridimensional.

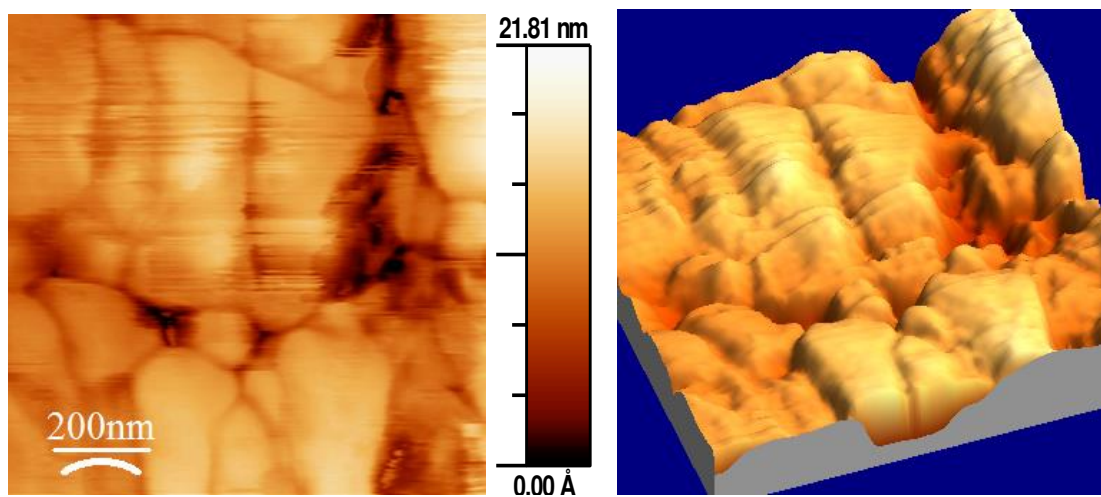


Figura 5.12. Imagen de topografía AFM de $1,0\ \mu\text{m} \times 1,0\ \mu\text{m}$ de una región de la muestra de GaSb:V, junto a su correspondiente imagen tridimensional.

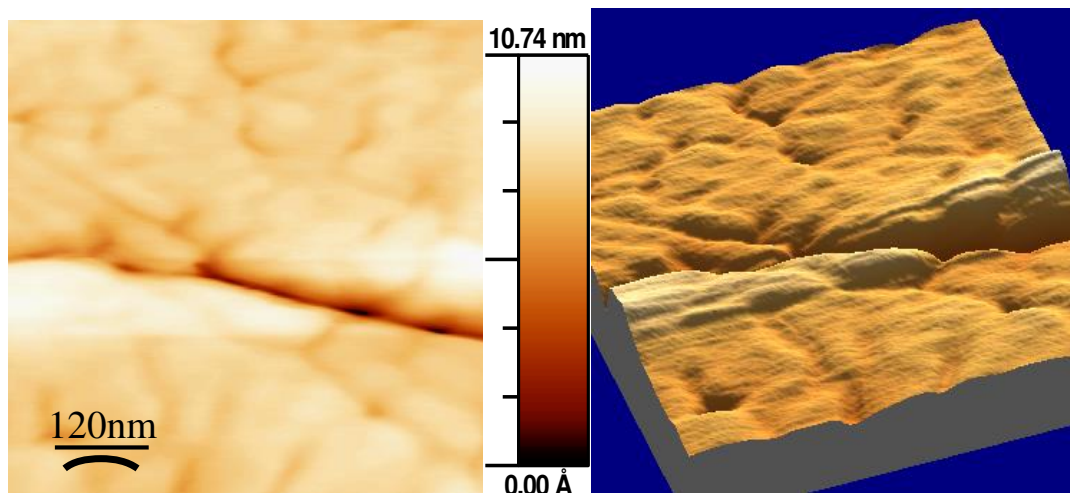


Figura 5.13. Imagen de topografía de 600,0 nm x 600,0 nm de una región de la muestra de GaSb:V, junto a su correspondiente imagen tridimensional.

Para generar las imágenes, el software AFM asocia una escala de color con cada valor z , convirtiendo los datos sin procesar en una matriz de puntos conocidos como píxeles, de modo que, en general, las regiones más altas se representan con tonos más claros. y las regiones inferiores están representadas con tonos más oscuros. Contiguo a cada imagen se encuentra la leyenda de alturas, representada mediante una barra coloreada.

En las imágenes de topografía obtenidas a diferentes aéreas de la muestra se observa una estructura de tipo granos los cuales están delimitados por subfronteras, además se visualiza diferentes decoloraciones lo cual puede ser indicativo de que existan procesos de precipitación.

5.5. Rugosidad (RMS)

Se determinó la desviación cuadrática media de la rugosidad (RMS), de las zonas mostradas en las Figura 5.6, Figura 5.10, Figura 5.13, la cual se obtiene a partir de la altura en un punto del perfil superficial (z), la altura media y el número de variaciones o eventos muestreados (N). En las figuras 5.14, 5.15 y 5.16 se muestran las gráficas de RMS respectivas, se presenta

en las ordenadas el número de variaciones o eventos en el eje Z y en la abscisa el tamaño de las mismas o topografía

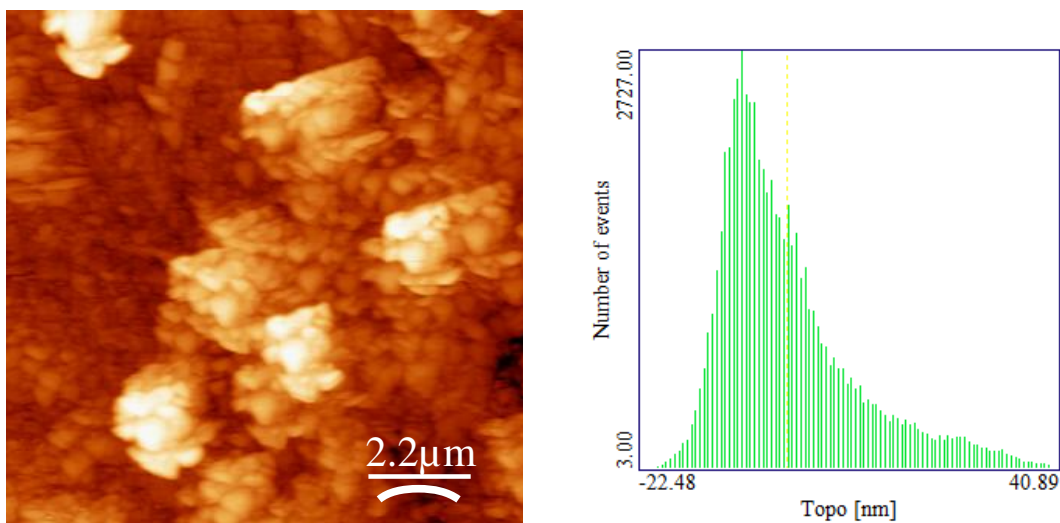


Figura 5.14. Gráfica de RMS de la zona mostrada en la imagen de la izquierda (figura 5.6).

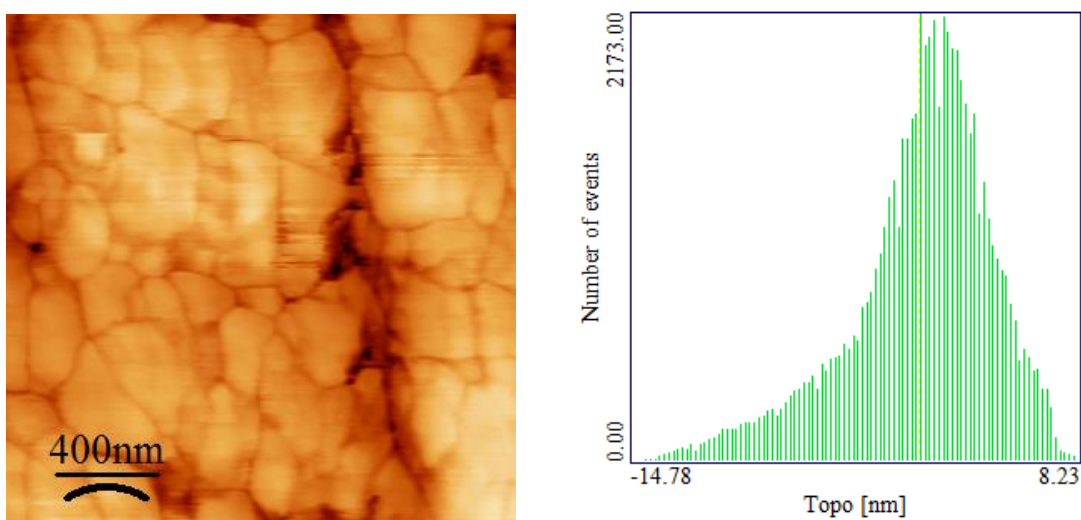


Figura 5.15. Gráfica de RMS de la zona mostrada en la imagen de la izquierda (figura 5.10).

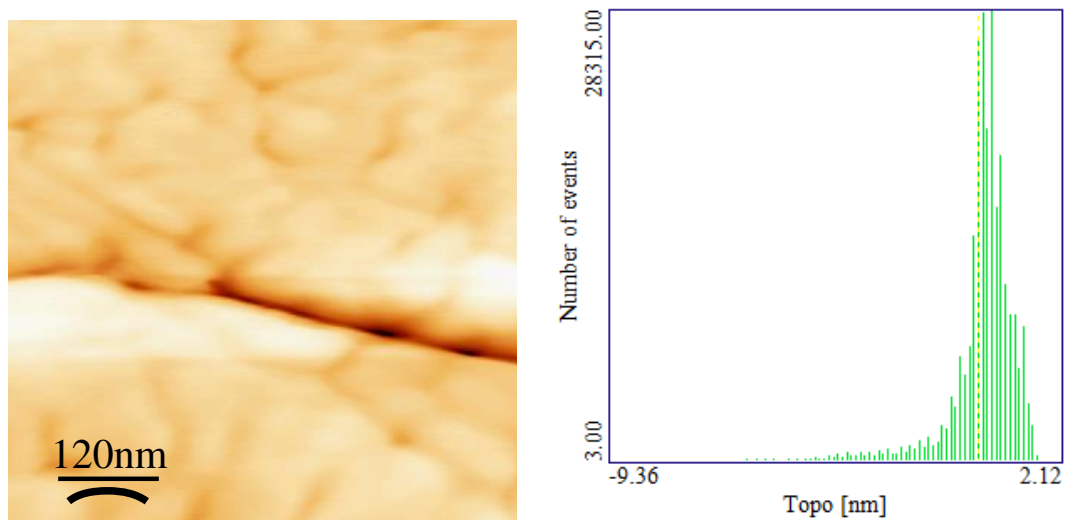


Figura 5.16. Gráfica de RMS de la zona mostrada en la imagen de la izquierda (figura 5.13).

La Tabla 5.2 muestra los resultados obtenidos de las gráficas de RMS de las zonas analizadas.

TABLA 5.2 Valores de RMS

	RMS (nm)	Altura máxima (nm)
Figura 5.6	10,8	41,5
Figura 5.10	3,8	8,4
Figura 5.13	1,2	2,2

5.6. Perfiles topográficos

Se estudio una de las imágenes obtenida por AFM, figura 5.10, en la cual se aprecia con mayor claridad una estructura granular. Sobre esta imagen

topográfica, figura 5.17, se han registrado dos perfiles topográficos en dos regiones diferentes donde se aprecia granos de diferentes dimensiones.

De la gráfica del perfil A, se determinó utilizando el programa WSxM que estos granos poseen un espesor medio aproximado de 348,3 nm, una altura promedio de 4,1 nm y una altura máxima de 5,8 nm.

Con respecto a la gráfica del perfil B, se determinó que los granos que se observan con menor dimensión poseen un espesor medio aproximado de 236,5 nm, una altura promedio de 3,8 nm y una altura máxima de 5,5 nm.

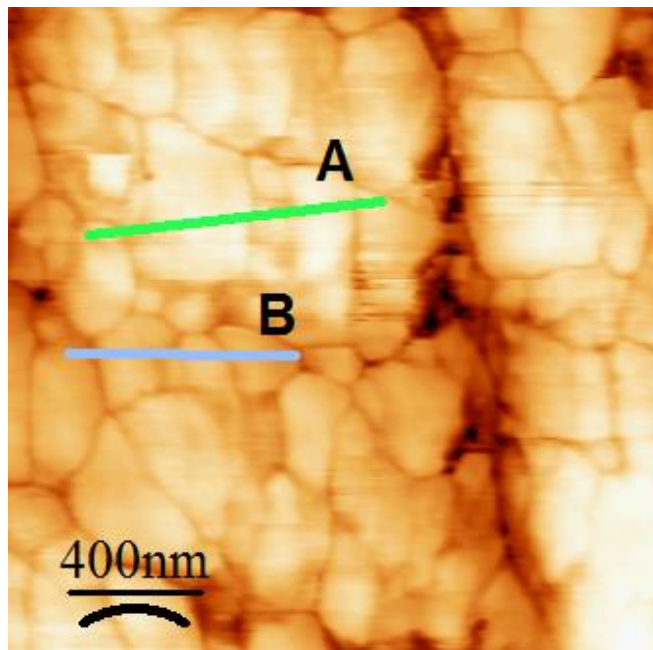


Figura 5.17. Imagen de topografía donde se registran dos perfiles topográficos A y B.

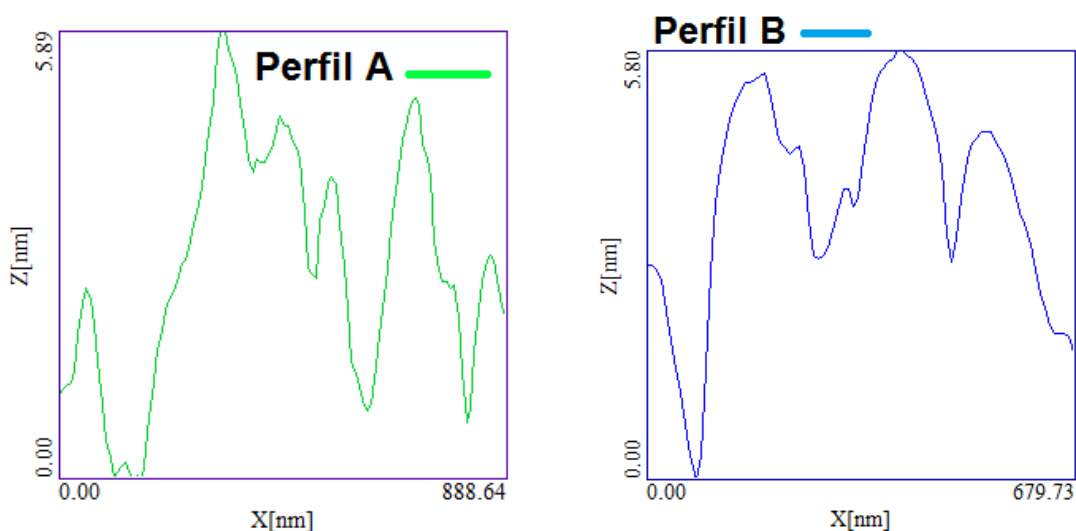


Figura 5.18. Perfiles topográficos determinados sobre las líneas marcadas como (A) y (B) en la imagen de AFM de la figura 5.17.

5.7. Localización de los microprecipitados

Se continuó realizando el barrido de la muestra en el modo tapping, utilizando cantilevers de Si recubierto con Au, con constante de fuerza de 0,75 N/m, el escaneo fue a 0,98 Hz. Las imágenes de corriente y de topografía fueron recolectadas simultáneamente por diferentes canales de medición con una correspondencia única entre los puntos en la imagen de topografía y corriente.

Luego de haber obtenido una serie de imágenes y comparado las imágenes de topografía con su respectiva imagen de fase, obtuvimos imágenes que comprobaban la existencia de microprecipitados.

La Figura 5.19 muestra la imagen de la topografía y la Figura 5.20 la imagen de fase de estas inclusiones de tamaño micrométrico. Las imágenes fueron adquiridas sobre regiones de 6,5 μm x 6,5 μm , de la superficie de la muestra

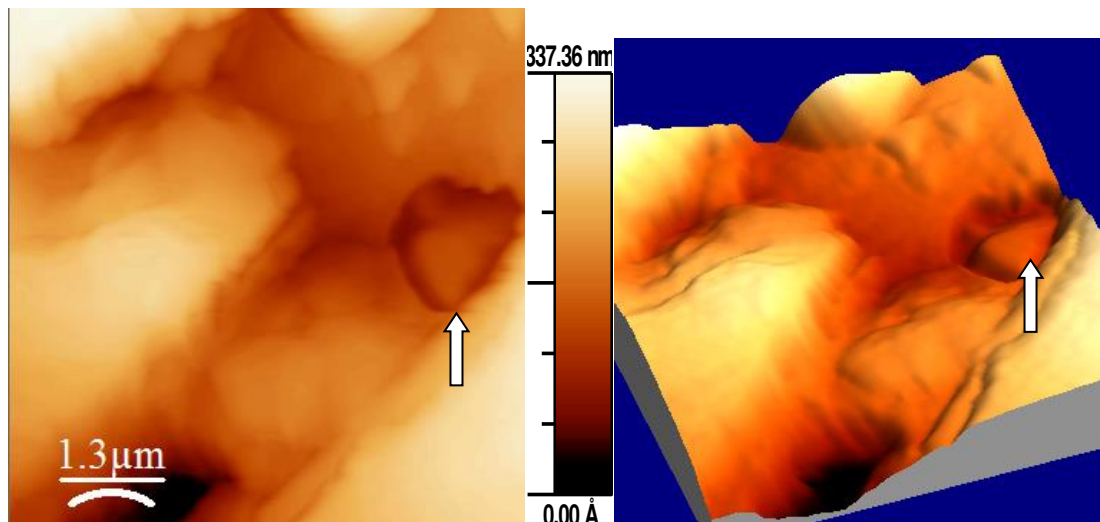


Figura 5.19. Imagen de topografía y su respectiva imagen tridimensional (abajo) de la muestra GaSb:V obtenida con un AFM en modo tapping, la flecha señala un posible microprecipitado.

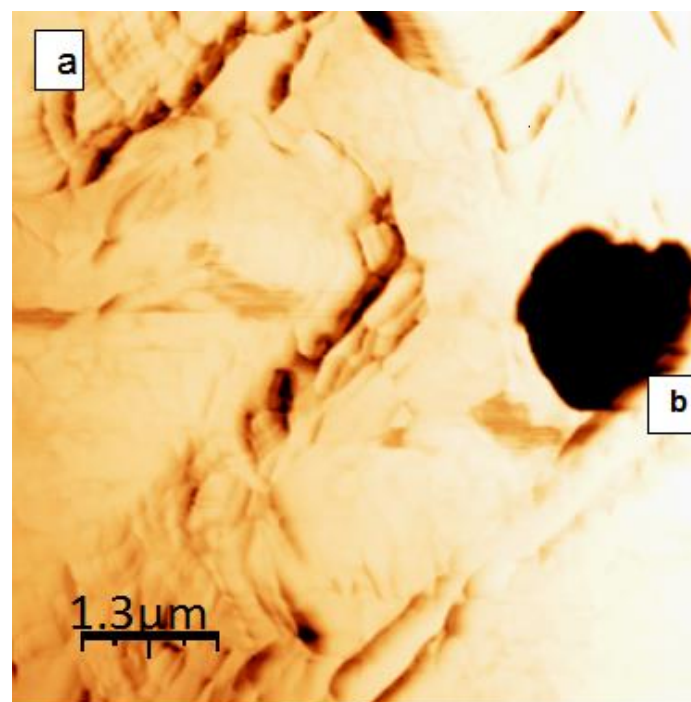


Figura 5.20. Imagen de fase hallada en modo tapping, el contraste que se observa en esta región, donde la zona (a) es la de la matriz y la zona (b) confirma la existencia de microprecipitados.

En las imágenes de fase se escoge como parámetro fijo del sistema de retroalimentación la diferencia de fase entre la oscilación del cantiléver y la señal aplicada a la punta, esta diferencia de fase varía en función del material con el que interaccione la punta, por lo que proporciona información química adicional del material.

La confirmación de que lo que se observa en la imagen de topografía es realmente la presencia de microprecipitados nos la da la imagen de fase.

Tanto la señal de fase como la de topografía dependen de diversos parámetros, con la diferencia de que mostrarán un mayor o menor grado de sensibilidad frente a la variación de cada uno de ellos. Así la señal de fase es más sensible a la variación en la composición de la muestra que la señal de topografía.

Cualquier cambio en la señal de fase puede ser asociado a una variación en la composición, o a cualquier otro parámetro de la muestra, lo cual es registrado como una región más o menos brillante, similar a lo que ocurre en el registro de cambios en la altura que se observa en las imágenes de topografía.

Las imágenes obtenidas de la muestra de GaSb:V, tanto de los precipitados que se observan en las figuras 5.1, 5.2 y 5.4 y de los microprecipitados, figuras 5.19, nos muestran que la distribución de los mismos no es uniforme en toda la superficie de la muestra, a través de la microscopia se ha determinado que existen regiones en donde se concentran en mayor número. Esto se debería a que durante el crecimiento del material existen procesos de convección.

Además, como ya lo mencionamos anteriormente los resultados obtenidos por Rayos X, revelan un porcentaje atómico de los diferentes elementos en los microprecipitados y en la matriz. de 24% de Ga, 51% de Sb y 24% de V y la matriz contiene una concentración del 48% de Ga frente al 51.78% de Sb

[55], con lo cual se determinó que el vanadio desplaza a los átomos de Galio.

También se realizó el estudio de las dimensiones del microprecipitado, obtenido de su imagen de topografía, en la que se incluye una línea marcando un perfil topográfico representativo, el cual se observa en la figura 5.21, donde se determinó una altura promedio de $(54,3 \pm 0,1)$ nm.

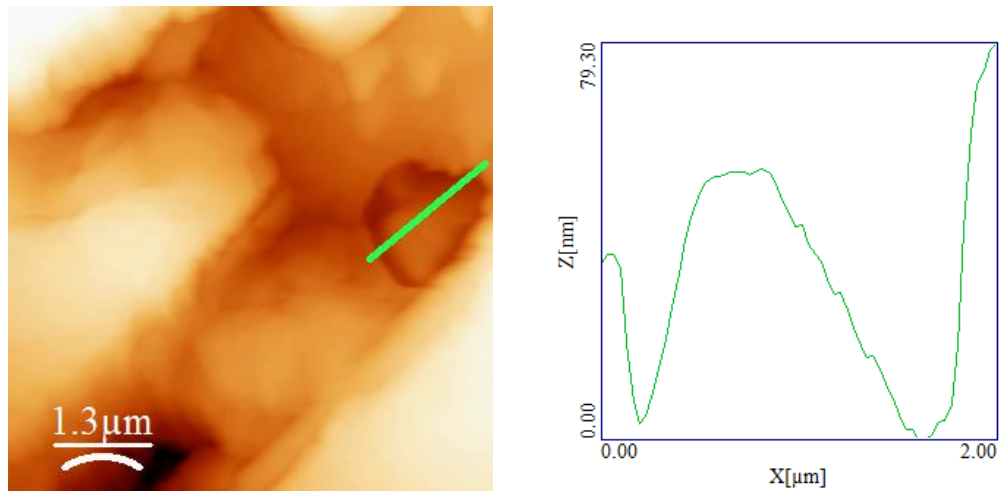


Figura 5.21. Perfil topográfico determinado sobre la línea marcada en la imagen de topografía.

Se determino la desviación cuadrática media de la rugosidad (RMS), de la zona mostrada en la figura 5.20 se obtuvo que la rugosidad RMS es $(63,1 \pm 0,1)$ nm y la altura máxima es $(150,6 \pm 0,1)$ nm.

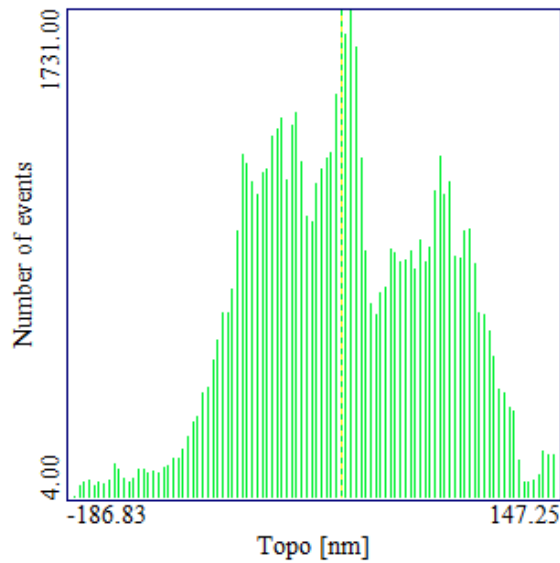


Figura 5.22. Gráfica de RMS de la región de la figura 5.21.

5.8. Determinación de las curvas I vs V

Tras haber localizado y confirmado la existencia de microprecipitados de dopante procedimos a hallar las curvas I vs V, de manera puntual, para observar las propiedades electrónicas tanto en los microprecipitados como en regiones libres.

En primer término procedimos a detener el barrido en un determinado punto de la imagen mostrada en la figura 5.19, donde tras detener el sistema de barrido hicimos que la punta se aproximase a la muestra hasta hacer contacto y de esta manera poder hallar las curvas I vs V características. Para determinar la distancia que la punta debería aproximarse hasta hacer contacto con la muestra procedimos a hallar una curva fuerza vs distancia (F vs Z), la cual nos proporcionará la información necesaria para poder aproximar el cantilever a la muestra.

Tras determinar experimentalmente esta distancia procedimos a realizar el contacto punta-muestra para obtener las curvas I vs V. Las figuras 5.23 y

5.24 muestran respectivamente estas curvas tanto fuera como dentro del microprecipitado.

Estas regiones son las mostradas en las imágenes anteriores. Indicaremos que se han obtenidos varias curvas en cada una de las regiones y aquí mostramos el comportamiento medio observado como promedio de todas ellas.

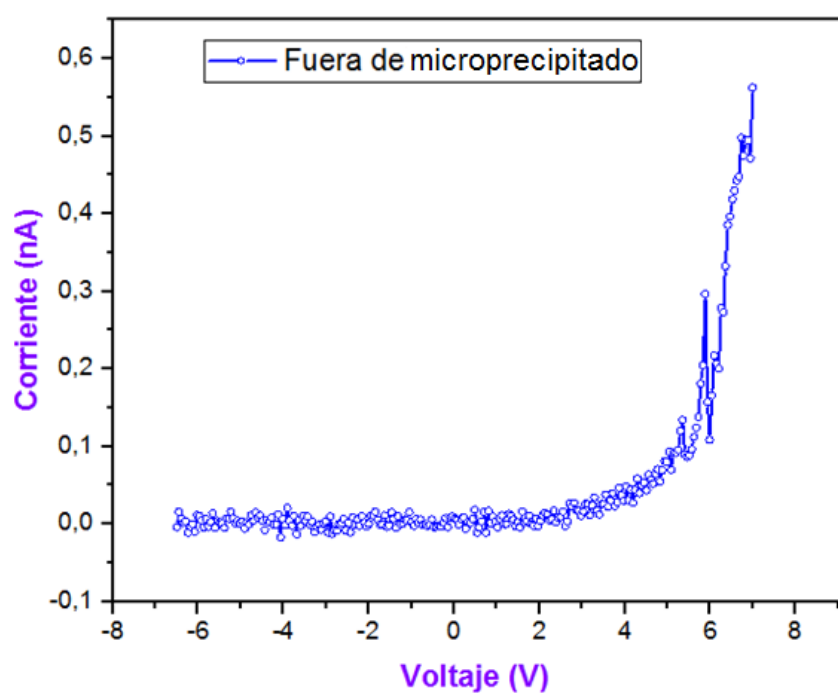


Figura 5.23. Curva I vs V promedio hallada en una región libre de microprecipitados.

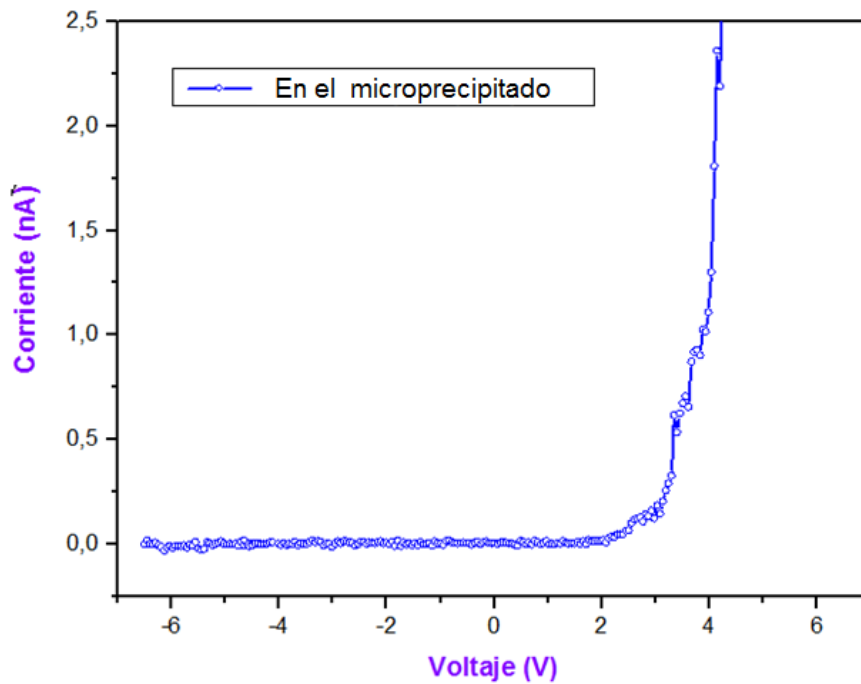


Figura 5.24. Curva característica I vs V en el microprecipitado.

Comparando los gráficos 5.23 y 5.24 observamos diferencias entre ambas regiones. Un análisis detallado de los datos obtenidos nos indican que el precipitado presenta un comportamiento más conductivo, ya que a $V = 3,018$ voltios se produce un cambio brusco en la conductividad, mientras que fuera del precipitado el comportamiento es menos conductivo, ya que es a partir de 5,445 voltios cuando empieza a conducir.

Estos resultados muestran además que tanto los precipitados como los microprecipitados presentan las mismas propiedades electrónicas. Para ello sólo se necesita la comparación de estas curvas con las mostradas anteriormente.

5.9. Localización de los microprecipitados, a partir de sus Propiedades Electrónicas

Uno de los objetivos fundamentales de este trabajo de investigación es el de confirmar la existencia de estos microprecipitados a partir de sus propiedades electrónicas. Para ello, hemos hallado en primer término las curvas I vs V , a partir de las cuales conocemos el comportamiento electrónico tanto de los microprecipitados como de la matriz. Con los resultados que hemos obtenido, podremos determinar a través de la imagen de corriente, si los cambios que se observan en determinadas regiones son debidos a la matriz o un microprecipitado.

Para realizar este estudio operamos en modo contacto, utilizando una punta de SiN recubierta con Cr/Pt. La ventaja trabajar con el AFM conductivo es que la imagen de la topografía está correlacionada con la de corriente y se pueden estudiar por tanto ambas a la vez. A continuación, localizamos nuevamente los microprecipitados, los cuales se observan en las Figuras 5.25 y 5.26.

Estas imágenes representan la señal de topografía y de fase respectivamente. Como vimos anteriormente en el modo tapping, la información de que lo que vemos en la imagen de topografía son microprecipitados, nos la da la imagen de fase, por el contraste que se observa en ella.

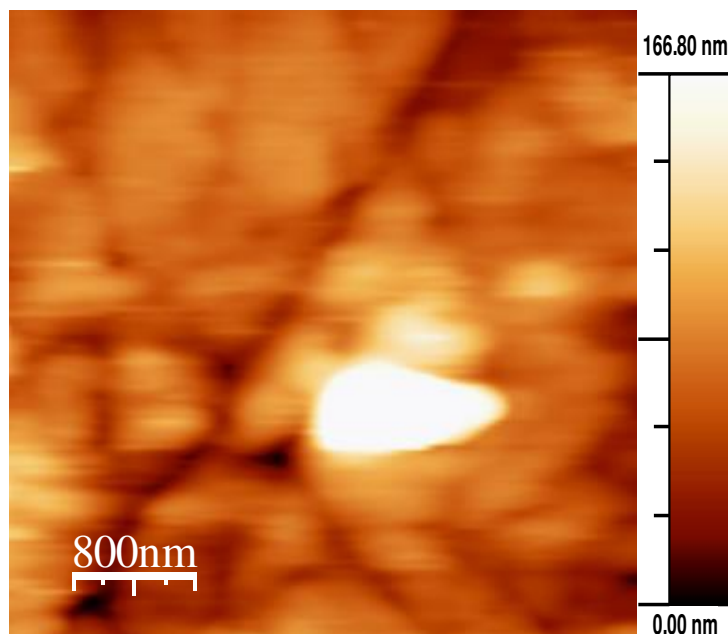


Figura 5.25. Imagen de topografía de $4,0\ \mu\text{m} \times 4,0\ \mu\text{m}$ de una región de la muestra de la GaSb:V obtenida con un AFM en modo contacto.

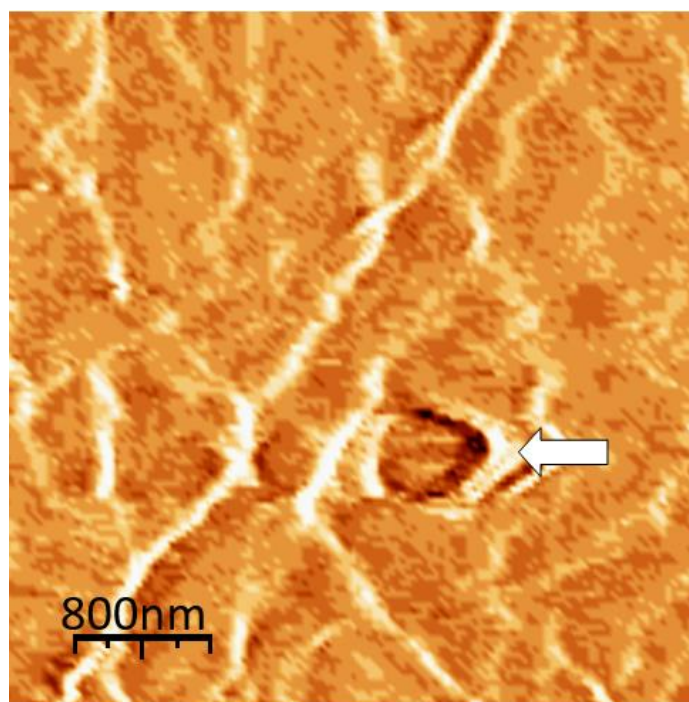


Figura 5.26. Imagen de fase de $4,0\ \mu\text{m} \times 4,0\ \mu\text{m}$ de una región de la muestra de la GaSb:V obtenida con un AFM en modo contacto.

Se realizó además el estudio de las dimensiones del microprecipitado, a partir de su imagen de topografía, en la que se incluye una línea marcando

un perfil topográfico representativo, figura 5.27, a partir del que se estima que posee un espesor medio aproximado de $0,838 \mu\text{m}$ y una altura promedio de $44,8 \text{ nm}$, estos resultados se obtuvieron utilizando el programa WSxM.

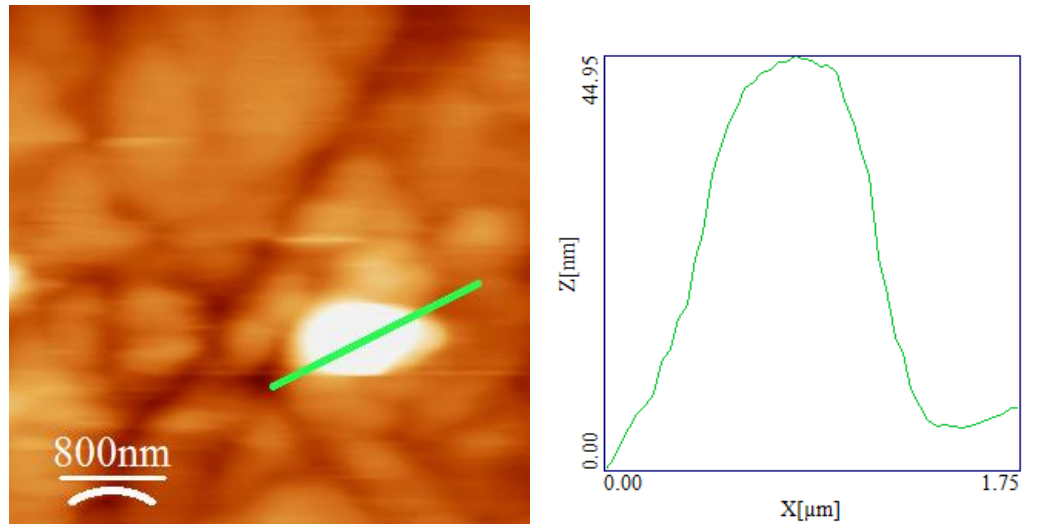


Figura 5.27. Perfil topográfico determinado sobre la línea marcada en la imagen de topografía.

Se determino la desviación cuadrática media de la rugosidad (RMS), la cual es mostrada en la figura 5.28, donde se obtuvo que la rugosidad RMS es $5,2 \text{ nm}$ y la altura máxima es 38.2 nm .

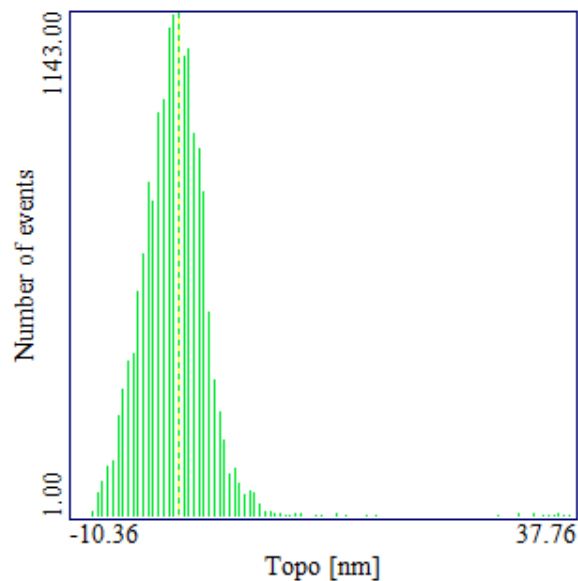


Figura 5.28. Grafica de RMS de la región de la figura 5.25.

Para obtener las curvas I vs V , y por tanto el comportamiento electrónico tanto de los microprecipitados como de la matriz, detuvimos el barrido en un determinado punto, de un modo similar al que trabajamos en modo tapping, con la diferencia que en este caso, al estar trabajando en modo contacto, sólo presionamos la punta sobre la muestra un poco más de lo que la mantenemos al estar en modo contacto.

Lo que buscábamos era que la punta atravesara la posible capa de óxido o agua que se habría podido formar sobre la muestra. Aunque esta capa había sido retirada con anterioridad, estudios realizados muestran que antes de la degradación completa de las puntas CAFM hay un estado estable intermedio con una mayor resistencia de contacto. La presencia de la capa de agua o la degradación parcial de las puntas son aspectos esenciales que se deben tener en cuenta al analizar los datos de CAFM, ya que pueden llevar a los usuarios a interpretaciones erróneas [57].

Al realizar el barrido lo que se obtuvo eran curvas I vs V , sobre regiones anteriormente estudiadas mediante la topografía, para este caso solo la información que nos mostraba estas curvas nos podían indicar si los resultados obtenidos eran de un microprecipitado o de regiones libres, durante este estudio se obtuvieron una gran cantidad de gráficos.

Las figuras 5.29 y 5.30 muestran un promedio de todas las curvas I vs V obtenidas en el microprecipitado y en zonas libres.

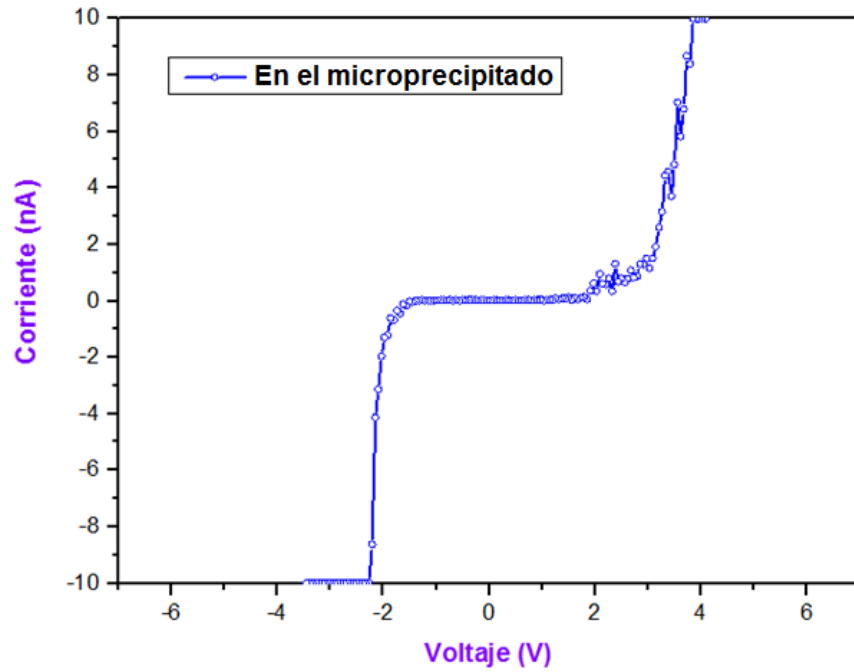


Fig.5.29. Curva I vs V de un microprecipitado, obtenida con C-AFM.

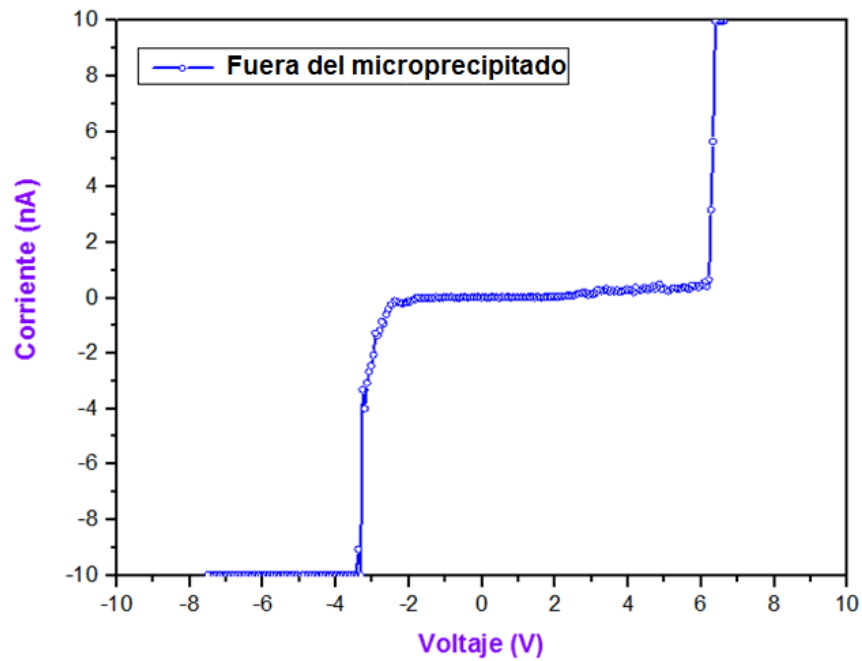


Figura 5.30. Curva I vs V de una región libre de microprecipitados, se observa que sólo presenta conductividad a un voltaje elevado.

Analizando ambas gráficas podemos observar que se presenta el mismo comportamiento obtenido anteriormente, donde en las regiones libres vemos

que presenta un carácter menos conductivo, mientras que, en los microprecipitados, la conductividad es elevada.

Como se puede comprobar hemos trabajado con dos tipos diferentes de puntas. Para el modo tapping se utilizó una punta de Si recubierta con Au y para el modo contacto una punta de SiN recubierta con Cr/Pt. Los resultados en ambos casos son similares de lo cual se desprende que el contacto punta-muestra no afecta las propiedades electrónicas de ésta al menos a voltajes positivos.

A la vista de los resultados obtenidos en las curvas I vs V, tanto de las regiones libres como de los microprecipitados, determinamos el rango voltaje que deberíamos aplicar entre punta y muestra para obtener las imágenes de corriente. Apreciamos a partir de las curvas I vs V que a 2,32 voltios la conductividad en los microprecipitados crece exponencialmente, mientras que en la matriz sólo presenta conductividad a un voltaje superior a los 5,77 voltios. Esta diferencia entre ambas conductividades nos da el rango de voltaje que estará comprendido entre los 2 V y los 6 V. Cualquier valor comprendido en este rango será el valor de la diferencia de potencial aplicaremos entre punta y muestra para obtener las imágenes de corriente, con las que deseamos observar zonas de mayor o menor conductividad. La figura 5.32 muestra la imagen de corriente de $4,0\ \mu\text{m} \times 4,0\ \mu\text{m}$ de una región de la muestra de GaSb:V.

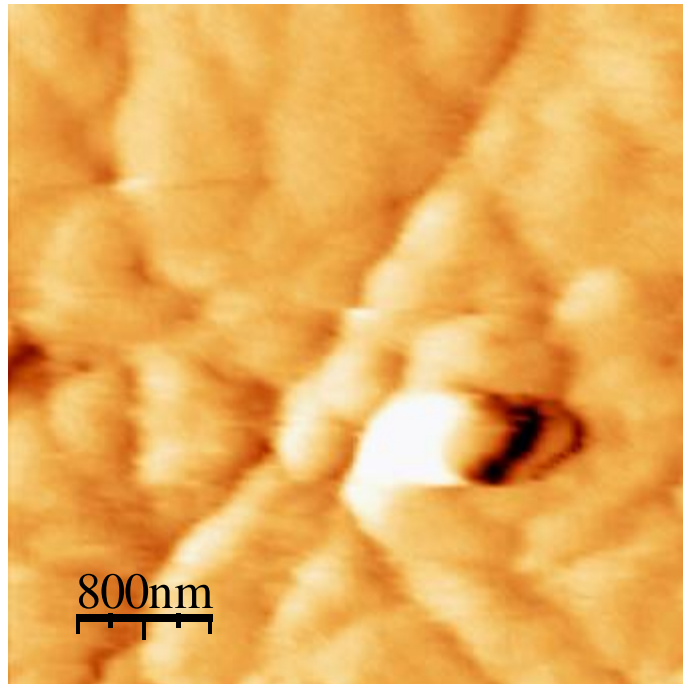


Figura 5.31. Imagen de corriente adquirida con una diferencia de potencial entre punta y muestra de 4V. La zona brillante nos indica que el microprecipitado presenta una mayor conductividad.

La calidad relativamente baja de las imágenes topográficas en el modo C-AFM se debe a un radio mayor de las puntas debido al recubrimiento conductor y a las fuerzas más altas que deben aplicarse a la punta en comparación con el AFM de modo de contacto intermitente.

En la imagen de corriente se puede observar una zona brillante donde está localizado el microprecipitado, mientras que en la matriz observamos zonas con un contraste menor, lo que nos confirma que las imágenes de conductividad permiten determinar regiones con un cambio en las propiedades electrónicas en este caso determinadas por la presencia de un microprecipitado.

CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos y mostrados hemos comprobado que las curvas I vs V permiten determinar las propiedades electrónicas tanto en los precipitados como en los microprecipitados y que éstas presentan la misma similitud.

Al obtener las curvas I vs V, mediante el modo tapping con una punta de Si recubierta con Au y en modo contacto con una punta de SiN recubierta con Cr/Pt, vemos que el contacto punta-muestra no afecta dichas propiedades, al menos a voltajes positivos.

En ambos casos, observamos que los precipitados presentan una mayor conductividad que las zonas libres debido posiblemente a la mayor presencia de Vanadio en éstos que en la matriz.

Se ha determinado que el C-AFM es una herramienta muy útil para determinar la existencia de microprecipitados en una muestra semiconductor a través del estudio de sus propiedades electrónicas. Las imágenes de corriente nos han indicado zonas o regiones con cambios en la conductividad asociados cambios en la concentración de dopante donde la conductividad es mayor.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ana María Beltrán Custodio. *Efecto de la incorporación de Antimonio sobre la nanoestructura de Puntos Cuánticos III-V/III-V*. Tesis de Doctorado. Universidad de Cádiz, España (2009).
- [2] P. S. Dutta, H. L. Bhat and V. Kumar, J. Applied Phys., **81**, 5821-5870 (1997).
- [3] Jorge Arturo Calderón Cómbita. *Estudio de las Propiedades Ópticas y Eléctricas del Compuesto $Ga_{1-x}Mn_xSb$ usado para Aplicaciones en Espintrónica*. Tesis de Maestría. Universidad Nacional de Colombia. Bogota. Colombia (2016).
- [4] J. Bak-Misiuk, E. Dynowska, P. Romanowski, M. Kulik and W. Caliebe; Radiation Physics and Chemistry, **80**, 1088–1091 (2011).
- [5] Pamela Agata Jurczak. *Development of III-V Semiconductor Materials for Thermophotovoltaic Cells*. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy. University College London. England (2017).
- [6] Zhi Zhang. *Investigation of Structural Characteristics of III-V Semiconductor Nanowires Grown by Molecular Beam Epitaxy*. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy. University of Queensland. Australia (2015).
- [7] R. A. Torquato, S. E. Shirsath, A. C. F. M. Costa and R. H. G. A. Kiminami; Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.**8.3** (2013) 118 –122 ISSN 1809-8797.
- [8] G. Milnes and A. Y. Polyakov; Solid-State Electron. **36**, 803 -805 (1993).
- [9] G. Motosugi and T. Kagawa; Jpn. J. Appl. Phys. **19**, 2303 (1980).
- [10] M. B. Z. Morosini, J. L. Herrera-Perez, M. S. S. Loral, A. A. G. Von Zuben, A. C. F. da Silveira, and N. B. Patel; IEEE J. Quantum Electron. QE-**29**, 2103 (1993).

- [11] O. Hildebrand, W. Kuebart, K. W. Benz, and M. H. Pilkuhn; IEEE J Quantum Electron. QE-**17**, 284 (1981).
- [12] PH. Xie, J. Piao, J. Katz, and W. I. Wang; J. Appl. Phys. **70**, 3152 (1991).
- [13] G. Muller; J. Cryst. Growth **99**, 1242 (1990).
- [14] S. Coffa, A. Polman and R. N. Schwartz; "Rare Earth Doped Semiconductors II", MRS Symp. Proc. **422** (Materials Research Society, Pittsburg, 1996).
- [15] A. R. Zanatta and L. A. O. Nunes; Appl. Phys. Lett. **71** (25), 3679-3681 (1997).
- [16] J. Plaza, P. Hidalgo, J. Piqueras and E. Diéguez; Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, **39**, 463-467 (2000).
- [17] B. Clerjaud; J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 3615-3661 (1985).
- [18] P. Hidalgo. *Estudio correlativo de propiedades electrónicas locales de GaSb mediante Microscopias Electrónica y Túnel de Barrido*. Tesis de Doctorado. Universidad Complutense, Madrid, España (2005).
- [19] S. Lauer, A.N. Danilewskij, J. Meinhardt, R. Hofmann, A. Dornen and K.W. Benz; Cryst. Res. Technol. **32**, 1095-1102 (1997).
- [20] G. Binnig, C. F. Quate and Ch. Gerber; Physical Review Letters **56**, Number 930 (1986).
- [21] Olmos Díaz, D. (2015). Apuntes STM y AFM. Madrid, España. Open Course Ware. Recuperado de: http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/microscopia-de-fuerza-atmica/otros-recursos-1/Apuntes_STM_y_AFM_00.pdf/view
- [22] C. Ionescu-Zanetti and A Mechler; Microscopy and Analysis, **19** (1), 9-11 (UK) (2005).
- [23] Técnicas micro-nanoscópicas utilizadas para el estudio de los biofilms. (s.f). Universidad Nacional de la Plata, Argentina. Recuperado de: http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/2685/2_-_T%C3%A9nicas_micro-nanosc%C3%B3picas_utilizadas_para_el_estudio_de_los_biofilms.pdf?sequence=7&isAllowed=y

- [24] Conductive Atomic Force Microscopy. (s.f.). National Renewable Energy Laboratory. USA. Recuperado de: <https://www.nrel.gov/materials-science/conductive-atomic.html>
- [25] M. Ohring; The Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure, Academic Press, New York (2002).
- [26] Zen Vasconcellos, C. (s.f.). Teoría de Bandas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Brasil. Recuperado de: <http://www.cesarzen.com/FIS1057Lista16.pdf>
- [27] José Arnaldo Redinz. Junção P-N e o diodo Retificador Universidade Federal de Viçosa. Brasil. Recuperado de: <https://www.dpf.ufv.br/textos-didaticos/>
- [28] Farrera, L. (s.f.). Conductores Semiconductores y Aislantes. Universidad Autónoma. México. Recuperado de: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/condsemicondais2_27505.pdf
- [29] Semicondutores. (s.f.). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Brasil. Recuperado de: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/16334/16334_3.PDF
- [30] Peter Y. Yu y Manuel Cardona; Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties, Springer, Berlin (2010).
- [31] Gulans, A., Kontur, S., Meisenbichler, C., Nabok, D., Pavone, P., Rigamonti, S., Sagmeister, S., Werner, U., and Draxl, C. (2014). Exciting. Humboldt-Universität zu Berlin. Germany. Recuperado de: <http://exciting-code.org>.
- [32] Band gap. (3 January 2020). En wikipedia. https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Band_gap&direction=prev&oldid=940110588
- [33] S. Blancas Vivar. *Estudio de la Influencia del tratamiento térmico con CdCl_2 en las propiedades ópticas y estructurales de películas semiconductoras de CdTe depositadas por ablación láser*. Tesis de Licenciatura. Instituto Politécnico Nacional. México (2009).
- [34] M. Streicher. *Crescimento e Caracterização de Cristais de GaSb E GaInSb obtidos através do Método Czochralski com líquido*

- encapsulante*. Dissertação para título de Mestre. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul Brasil (2011).
- [35] K. D'abreu Neto Fernandes. *Segregação do Índio em Cristais $Ga_{1-x}In_xSb$ Obtidos pelo Método Bridgman Vertical*. Dissertação para título de Mestre. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Brasil (2012).
- [36] P. Gutiérrez del Arroyo. *Caracterización mediante Microscopía de Fuerzas Atómicas de complejos de regulación transcripcional*. Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias Universidad Autónoma de Madrid. España (2009).
- [37] C. Carrasco Pulido. *Caracterización estructural y mecánica de nanosistemas biológicos mediante microscopía de fuerzas atómicas*. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Madrid Departamento de Física de la Materia Condensada Madrid. España (2008).
- [38] D. Fernandes Amaro dos Santos. *Microscopia de força atômica in-situ de superfícies de membranas poliméricas de nafion com nanopartículas de sílica incorporadas*. Dissertação para título de Mestre. Universidade Federal de Viçosa. Brasil (2008).
- [39] L. López Jiménez. *Aplicaciones de la microscopia de fuerza atómica en la investigación odontológica*. Tesis de Doctorado. Universitat de Barcelona. España (2014).
- [40] Institute of Physics. (2014). Atomic Force Microscopy - An advanced physics lab experiment. The Faculty of Mathematics, Computer Science and Natural Sciences at RWTH Aachen University. Germany. Recuperado de: https://institut2a.physik.rwth-aachen.de/de/teaching/praktikum/Anleitungen/Versuch_AFM_v4_engl.pdf
- [41] M. Hernando Pérez. *Caracterización de las propiedades mecánicas de bacteriófagos mediante microscopía de fuerzas atómicas*. Tesis de Doctorado. Departamento de Física de la Materia Condensada Universidad Autónoma de Madrid. España (2014).
- [42] Ziegler, Dominik. *Techniques to quantify local electric potentials and eliminate electrostatic artifacts in atomic force microscopy*. Doctoral

- Thesis. Swiss Federal Institute of Technology eth Zurich. Suiza (2009).
- [43] Mironov, V.L. *Fundamentals of the scanning probe microscopy*, The Russian Academy of Sciences Institute of Physics of Microstructures, Nizhniy Novgorod (2004).
 - [44] C. Schweitzer de Oliveira. *Caracterização por Microscopia de Força Atômica de Camadas Lipídicas Imobilizadas em Superfícies*, Dissertação para título de Mestre. Universidade Federal de Santa Catarina. Brasil (2007).
 - [45] P. Soledade Júnior. *Modelo de adesão entre a superfície da ponta de um Microscópio de Força Atômica e uma superfície hidrofílica em nano escala*. Dissertação para título de Mestre. Universidade Federal do Amapá. Brasil (2009).
 - [46] B. de la Torre Cerdeña. *Desarrollo de un microscopio de fuerzas atómicas de no contacto en ultra-alto vacío y baja temperatura: aplicación a superficies de grafeno/Pt(111)*. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Madrid. España (2015).
 - [47] N. Nelito Da Silva Leal. *Mapeamento da condutividade de camadas de grafeno de diferentes espessuras usando a Microscopia de Força Atômica Condutora e Espectroscopia Raman*. Dissertação para título de Mestre. Universidade Federal de Alagoas. Brasil (2016).
 - [48] J. Astilleros García – Monge. *Estudio integrado de la cristalización de soluciones sólidas no ideales: (Ca,M)CO₃(M=Ba,Sr,Mn)*. Tesis de Doctorado. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Geológicas. España (2001).
 - [49] D. Mikulik, M. Ricci, G. Tutuncuoglu, F. Matteini, J. Vukajlovic, N. Vulic, E. Alarcon-Llado and A. Fontcuberta Morral; *Nano Energy* **41**, 566–572 (2017).
 - [50] A. A. Pomarico, D. Huang, J. Dickinson, A. A. Baski, R. Cingolani, H. Morko, and R. Molnar; *Applied Physics Letters*, **82**(12):1890–1892, (2003).

- [51] R. Queiros de Almeida. *AFM Condutivo (CAFM): Aplicação em dispositivos Semicondutores*. Dissertação obtenção do título de Doutor. Universidade Federal do Ceará. Brasil (2018).
- [52] M.P. Murrell, M.E. Welland, S.J. O'Shea, T.M.H. Wong, J.R. Barnes, A.W. McKinnon, M. Heyns, S. Verhaverbeke; Appl. Phys. Lett. **62**, 786 (1993).
- [53] F. Moreno Herrero. *Aplicaciones de la microscopía de fuerzas al estudio de sistemas de moléculas biológicas individuales*. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Madrid Departamento de Física de la Materia Condensada. España (2003).
- [54] Chengbin Pan, Yuanyuan Shi, Fei Hui, Grustan-Gutierrez Enric, Lanza Mario. (2017). History and Status of the CAFM. USA. Wiley. Recuperado de:
https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527340912_c01.pdf
- [55] P. Hidalgo, B. Méndez P. S. Dutta J. Piqueras y E. Dieguez; Physical Review B Volume **57**, 6479 (1998).
- [56] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez - Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero y A. M. Baro; Rev Sci Instrum. **78**, 013705 (2007).
- [57] L. Jiang, J. Weber, F. M. Puglisi, P. Pavan, L. Larcher, W. Frammelsberger, G. Benstetter y M. Lanza; Materials **12**, 459 (2019). doi:10.3390/ma12030459.